

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<b>Format</b>
				<input type="button" value="Display Selected"/> <input type="text" value="Free"/>

1. 1/3,AB/1

011537998

WPI Acc No: 1997-514479/199748

XRAM Acc No: C97-164489

Hexavalent chromium-free red-green chromate layer - for  
corrosion protection of zinc, cadmium or aluminium surfaces

Patent Assignee: SURTEC PROD &amp; SYSTEME OBERFLAECHENBEHAND (SURT-N)

Inventor: HULSER P; JANSEN R; PREIKSCHAT P; HUELSE P

Number of Countries: 077 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19615664	A1	19971023	DE 1015664	A	19960419	199748 B
WO 9740208	A1	19971030	WO 97DE800	A	19970418	199749
AU 9730873	A	19971112	AU 9730873	A	19970418	199811
EP 907762	A1	19990414	EP 97925823	A	19970418	199919
			WO 97DE800	A	19970418	
DE 29723891	U1	19991021	DE 97U2023891	U	19970418	199951
			EP 97925823	A	19970418	
JP 2000509434	W	20000725	JP 97537596	A	19970418	200041
			WO 97DE800	A	19970418	
US 6287704	B1	20010911	WO 97DE800	A	19970418	200154
			US 99171558	A	19990329	
EP 907762	B1	20011017	EP 97925823	A	19970418	200169
			WO 97DE800	A	19970418	
DE 59704982	G	20011122	DE 504982	A	19970418	200201
			EP 97925823	A	19970418	
			WO 97DE800	A	19970418	

Priority Applications (No Type Date): DE 1015664 A 19960419

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19615664 A1 9 C23C-022/48

WO 9740208 A1 G 76 C23C-022/53

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU  
CZ DK EE ES FI GB GE GH HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV  
MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TR TT UA UG US  
UZ VN YU

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT  
KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG

AU 9730873 A C23C-022/53 Based on patent WO 9740208

EP 907762 A1 G C23C-022/53 Based on patent WO 9740208

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

DE 29723891 U1 C23C-022/48 Application no. EP 97925823

JP 2000509434 W 73 C23C-022/30 Based on patent WO 9740208

US 6287704 B1 B32B-015/04 Based on patent WO 9740208

EP 907762 B1 G C23C-022/53 Based on patent WO 9740208

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

DE 59704982 G C23C-022/53 Based on patent EP 907762

Based on patent WO 9740208

Abstract (Basic): DE 19615664 A

A novel hexavalent chromium-free chromate layer, for zinc, cadmium  
or aluminium surfaces, provides a salt spray test (DIN 50021 SS)

corrosion resistance of at least 100 hrs. until initial attack (as defined by DIN 50961, section 10). Preferably, the layer provides a greenish red-green iridescent colour on zinc and is more than 100 nm thick. Also claimed is a process for producing Cr(VI)-free chromate layers, providing at least the corrosion protection of conventional Cr(VI)-free yellow chromated layers, by contacting a zinc, cadmium or aluminium surface with a solution of one or more Cr(III) complexes and one or more salts, the novelty being that the Cr(III) complex concentration is higher than that of a conventional trivalent blue chromating solution and/or the Cr(III) complex employed has faster ligand exchange kinetics than the fluoride exchange kinetics of Cr(III) fluoro-complexes. Further claimed are (i) a concentrate for production of a passivating solution for non-noble metal (e specially Zn, Cd or Al) surfaces, the passivating component being Cr(III) in the form of one or more complexes having faster ligand exchange kinetics than the fluoride exchange kinetics of Cr(III) fluoro-complexes; (ii) a passivating bath for passivating metal (especially Zn, Cd or Al) surfaces, the bath containing 5-100 g/l Cr(III) as passivating component; (iii) a method of passivating metal (especially Zn, Cd or Al) surfaces using the above bath; and (iv) a passivation layer obtained by the above method.

**ADVANTAGE** - The process permits the production of highly corrosion protective, thick chromate layers which are free from toxic and carcinogenic Cr(VI) and which have a high chromium content.

Dwg. 0/0

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

✓ Select All	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Format
✗ Clear Selections				Free

© 2002 The Dialog Corporation plc

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-509434  
(P2000-509434A)

(43) 公表日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 22/30

識別記号

F I

C 2 3 C 22/30

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願平9-537596  
(86) (22) 出願日 平成9年4月18日 (1997.4.18)  
(85) 翻訳文提出日 平成10年10月16日 (1998.10.16)  
(86) 国際出願番号 PCT/DE97/00800  
(87) 国際公開番号 WO97/40208  
(87) 国際公開日 平成9年10月30日 (1997.10.30)  
(31) 優先権主張番号 19615664.5  
(32) 優先日 平成8年4月19日 (1996.4.19)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

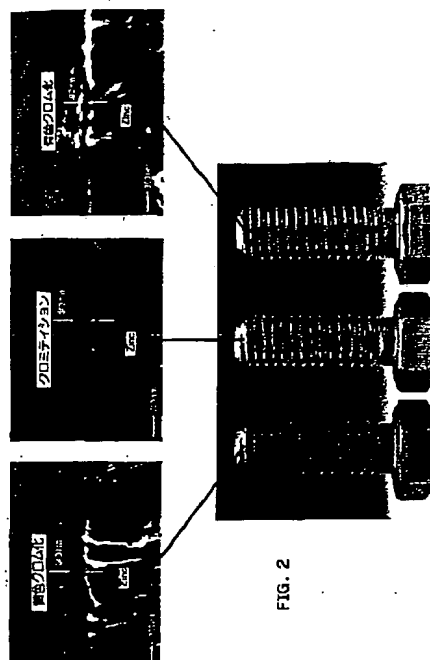
(71) 出願人 サーテック・プロデュクテ・ウント・ズュ  
ステーメ・フューア・ディー・オーパーフ  
レヒエンペハントルング・ゲーエムベーハ  
ー  
ドイツ連邦共和国、デー—65468 トレブ  
ル、ウンターガッセ 47  
(72) 発明者 プライクシャット、パトリシア  
ドイツ連邦共和国、デー—65468 トレブ  
ル、ウンターガッセ 47  
(72) 発明者 ヤンゼン、ロルフ  
ドイツ連邦共和国、デー—65468 トレブ  
ル、ウンターガッセ 47  
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無六価クロム転化層及びその製造方法

(57) 【要約】

亜鉛若しくは亜鉛合金上の、無六価クロム且つ含三価クロムの実質的にコヒーレントな転化層は、ケイ酸塩、セリウム、アルミニウム及びホウ酸塩等の他の成分を含まない場合でも、DIN 50021 SS若しくはASTM B 117-73の塩スプレーテストにおいて、DIN 50961 Chapter 10に記載される最初の腐食まで、約100乃至1000時間の腐食保護を提供する。転化層は、澄んで、透明で且つ実質的に無色であると共に光沢を呈し、また、約100乃至1000nmの層厚を有し、更に、硬質で且つ接着性が良好であると共に拭くことに対して安定性を有する。



## 【特許請求の範囲】

1. 亜鉛若しくは亜鉛合金上の、無六価クロム且つ含三価クロムの実質的にコヒーレントな転化層であって、

ケイ酸塩、セリウム、アルミニウム及びホウ酸塩等の、更なる成分の不存下で、DIN 50021 SS若しくはASTM B 117-73に従う塩スプレーテストにおいて、DIN 50961 Chapter 10に従う最初の侵食まで、約100乃至1000時間の腐食保護を提供することと、

澄んで、透明で且つ基本的に無色であると共に、多色の光沢を呈することと、  
約100乃至1000 nmの層厚を有することと、

硬質で且つ接着性が良好であると共に拭くことに対して耐性を有することと、  
を特徴とする転化層。

2. 転化層厚を横切って、約1%に及ぶクロム含有量を有すると共に、転化層内の亜鉛及びクロムに関連して、約5%より多い平均クロム含有量を有することと、

転化層内の亜鉛及びクロムに関連して、約15 nmよりも厚く且つ約20%クロムより多いクロム・リッチ・ゾーンを有することと、

約10より大きいクロム指数を有することと、  
を特徴とする請求項1に記載の転化層。

3. 更に強化された腐食保護のため、

ケイ酸塩、セリウム、アルミニウム及びホウ酸塩と、

追加の金属化合物、特に一価から六価の金属化合物、例えば、Na、Ag、Al、Co、Ni、Fe、Ga、In、ランタニド、Zr、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Nb、Mo、Hf、Ta、Wと、

アニオン、特にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン；硫黄イオン、特に硫酸塩イオン、硝酸塩イオン；リンイオン、特にリン酸塩イオン、二リン酸塩イオン、線状及び／または環状オリゴリン酸塩イオン、線状及び／または環状ポリリン酸塩イオン、リン酸水素イオン；カルボン酸アニオン；及びシリコン含有アニオン、特にケイ酸塩アニオンと、

ポリマー、特に有機ポリマー、腐食抑制剤；ケイ酸、特にコロイド状若しくは

分散ケイ酸；界面活性剤；ジオール、トリオール、ポリオール；有機酸、特にモノカルボン酸；アミン；可塑性分散；染料、顔料、特にカーボンブラック、色素生成剤、特に金属色素生成剤；アミノ酸、特にグリシン；乾燥剤、特にコバルト乾燥剤、分散剤と、

これらの混合物と、

からなる群から選択された追加の成分を含有する場合があることを特徴とする請求項1または2に記載の転化層。

4. 更なる無機及び／または有機層のための基礎であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の転化層。

5. その固有の色を変更するため、染料若しくは顔料を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の転化層。

6. その層厚が約100nmであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の転化層。

7. 従来の含六価クロムの黄色クロム化による腐食保護を少なくとも提供する、無六価クロム転化層の生成方法であって、

金属表面、特に亜鉛若しくは亜鉛合金、特に鉄との亜鉛合金の表面が、少なくとも1つの三価クロム錯体及び少なくとも1つの塩の溶液で処理され、

三価クロム錯体の濃度が、従来の三価青色クロム化に比べて増加されることと

、

三価クロム錯体が、三価クロム・フッ化錯体内におけるフッ化物置換速度に比べて速い配位子置換速度を有することと、

を特徴とする方法。

8. 上昇した温度、特に20乃至100℃、望ましくは20乃至80℃、より望ましくは30乃至60℃、更により望ましくは40乃至60℃で処理が実施されることを特徴とする請求項7に記載の方法。

9. 三価クロム錯体の配位子が、

キレート配位子、例えば、二カルボン酸、三カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸と、

更に、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、

アスコルビン酸と、

更に、キレート配位子、例えば、アセチルアセトン、尿素、尿素誘導体と、

更に、錯体配位子と、ここで、錯体化機能グループは、窒素、リン若しくは硫黄 ( $-NR_2$ 、 $-PR_2$  : ここでRは独立的に有機、特に脂肪族ラジカル及び/またはH、及び/または $-SR$  : ここでRは有機、特に脂肪族ラジカルまたはH) ; ホスフィン酸塩及びホスフィン酸塩誘導体を含むことと、

これ等の互いの適当な混合物、並びに無機アニオン及び $H_2O$ との混合錯体と、  
からなる群から選択されることと、及び/または、

本方法が不動態化される表面上で繰返し行われることと、  
を特徴とする請求項7または8に記載の方法。

10. 亜鉛若しくは亜鉛合金、特に鉄との亜鉛合金の表面のための不動態化溶液を生成するための濃縮物であって、ここで、本濃縮物は、不動態化成分のために三価クロムを実質的に含有することと、

三価クロムが、三価クロム・フッ化錯体内におけるフッ化物置換速度に比べて速い配位子置換速度を有する少なくとも1つの錯体の形で存在することを特徴とする濃縮物。

11. 三価クロム錯体が、

キレート配位子、例えば、二カルボン酸、三カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸と、

更に、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸と、

更に、キレート配位子、例えば、アセチルアセトン、尿素、尿素誘導体と、

更に、錯体配位子と、ここで、錯体化機能グループは、窒素、リン若しくは硫黄 ( $-NR_2$ 、 $-PR_2$  : ここでRは独立的に有機、特に脂肪族ラジカル及び/またはH、及び/または $-SR$  : ここでRは有機、特に脂肪族ラジカルまたはH) ; ホスフィン酸塩及びホスフィン酸塩誘導体を含むことと、

これ等の互いの適当な混合物、並びに無機アニオン及び $H_2O$ との混合錯体と、  
からなる群から選択された少なくとも1つの配位子と、三価クロムとを伴う錯体

から選択されることを特徴とする請求項10に記載の濃縮物。

12. 固体若しくは液体として存在することを特徴とする請求項10または11に記載の濃縮物。

13. 封止剤及び脱水化液体と、

追加の金属化合物、特に一価から六価の金属化合物、例えば、Na、Ag、Al、Co、Ni、Fe、Ga、In、ランタニド、Zr、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Nb、Mo、Hf、Ta、Wと、

アニオン、特にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン；硫黄イオン、特に硫酸塩イオン、硝酸塩イオン；リンイオン、特にリン酸塩イオン、二リン酸塩イオン、線状及び／または環状オリゴリン酸塩イオン、線状及び／または環状ポリリン酸塩イオン、リン酸水素イオン；カルボン酸アニオン；及びシリコン含有アニオン、特にケイ酸塩アニオンと、

ポリマー、特に有機ポリマー、腐食抑制剤；ケイ酸、特にコロイド状若しくは分散ケイ酸；界面活性剤；ジオール、トリオール、ポリオール；有機酸、特にモノカルボン酸；アミン；可塑性分散；染料、顔料、特にカーボンブラック、色素生成剤、特に金属色素生成剤；アミノ酸、特にグリシン；乾燥剤、特にコバルト乾燥剤、分散剤と、

これらの混合物と、

からなる群から選択された更なる添加物を含有することを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の濃縮物。

14. 金属表面、特に亜鉛、カドミウム若しくはアルミニウム、若しくはこれ等金属の互いの合金、及び／または他の金属との合金、特に鉄との合金の表面を不動態化するための不動態化浴であって、

不動態化成分として三価クロムを実質的に含有し、ここで、三価クロムは約5乃至100 g/lの濃度で存在することを特徴とする不動態化浴。

15. 三価クロムが、約5乃至80 g/l、望ましくは約5乃至60 g/l、より望ましくは約10乃至30 g/l、更により望ましくは約20 g/lの濃度で存在することを特徴とする請求項14に記載の不動態化浴。

16. 約1.5乃至3のpHを有することを特徴とする請求項14または15に記載の不動態化浴。

17. 約20 g/lの三価クロムを含有すると共に約2乃至2.5のpHを有することを特徴とする請求項14乃至16のいずれかに記載の不動態化浴。

18. 封止剤及び脱水化液体と、

追加の金属化合物、特に一価から六価の金属化合物、例えば、Na、Ag、Al、Co、Ni、Fe、Ga、In、ランタニド、Zr、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Nb、Mo、Hf、Ta、Wと、

アニオン、特にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン；硫黄イオン、特に硫酸塩イオン、硝酸塩イオン；リンイオン、特にリン酸塩イオン、二リン酸塩イオン、線状及び／または環状オリゴリン酸塩イオン、線状及び／または環状ポリリン酸塩イオン、リン酸水素イオン；カルボン酸アニオン；及びシリコン含有アニオン、特にケイ酸塩アニオンと、

ポリマー、腐食抑制剤；ケイ酸、特にコロイド状若しくは分散ケイ酸；界面活性剤；ジオール、トリオール、ポリオール；有機酸、特にモノカルボン酸；アミン；可塑性分散；染料、顔料、特にカーボンブラック、色素生成剤、特に金属色素生成剤；アミノ酸、特にグリシン；乾燥剤、特にコバルト乾燥剤、分散剤と、

これらの混合物と、

からなる群から特に選択された更なる添加物を含有することを特徴とする請求項14乃至17のいずれかに記載の不動態化浴。

19. 約20乃至100℃、望ましくは20乃至80℃、より望ましくは30乃至60℃、更により望ましくは40乃至60℃の浴温度を有することを特徴とする請求項14乃至18のいずれかに記載の不動態化浴。

20. 亜鉛若しくは亜鉛合金、特に鉄との亜鉛合金の表面を不動態化する方法であって、



請求項14乃至19のいずれかに記載の不動態化浴内に被処理体が浸漬されることを特徴とする方法。

21. 浸漬時間が、約15乃至200秒、望ましくは約15乃至100秒、より望ましくは約30秒であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

22. 少なくとも2つの連続したリンス段階に亘ったリンス水リサイクルを伴

う、昇温クロム酸塩コーティング方法であることを特徴とする請求項20または21に記載の方法。

23. 一方のリンス工程において、青色クロム化が実施されることを特徴とする請求項22に記載の方法。

24. 請求項20乃至23のいずれかに記載の方法により得ることが可能な不動態層。

25. DIN 50021 SSに従う塩スプレーテストにおいて、DIN 50961 Chapter 10に従う最初の侵食まで、少なくとも100時間の腐食保護を提供するように、対象物に対して腐食保護を付与することを特徴とする請求項24に記載の不動態層。

26. 亜鉛に対して緑色がかった、赤緑の光沢色を提供することを特徴とする請求項24または25に記載の不動態層。

27. 層厚が約100nmであることを特徴とする請求項24乃至26のいずれかに記載の不動態層。

28. 請求項7乃至9のいずれかに記載の方法により得ることが可能な転化層。

## 【発明の詳細な説明】

無六価クロム転化層及びその製造方法

本発明は、請求項1において無六価クロム且つ含三価クロムの実質的にコヒーレント (coherent) な転化層、請求項7においてそれらの製造方法、請求項10において濃縮物、請求項14において不動態化浴、請求項20において不動態化方法、請求項24において不動態層、請求項28において転化層に関する。

金属材料、特に鉄及び鋼は、これ等を腐食環境の影響から保護するため、亜鉛若しくはカドミウムでメッキされる。亜鉛の腐食保護は、卑金属よりも更に貴でなく、従って、先ず専ら腐食性の侵食を引受け、犠牲層として作用するという事実に基づく。亜鉛メッキされた各構成部分の卑金属は、亜鉛により連続的に被覆されている限り、非損傷状態を維持し、また、その機械的機能は、亜鉛メッキされていない部分よりも長期間に亘って保持される。厚い層の腐食は単純に時間が掛かることから、厚い亜鉛層は自ずと薄い層よりも高い腐食保護を提供する。

一方、亜鉛層における腐食性の侵食は、クロム化若しくはクロム酸塩コーティングの付与により大幅に遅らすことができ、これにより、亜鉛メッキだけの場合よりも卑金属の腐食を更に遅らせることができる。同じ厚さの亜鉛層だけの場合よりも、遥かに良好な腐食保護が、亜鉛／クロム層システムにより提供される。更に、クロム化により、環境の影響による構成部品の光学的劣化が更に遅らされる。「白錆」と呼ばれる亜鉛の腐食生成物は、構成成分の光学的出現に対して均等に干渉する。

クロム化の適用の利点は非常に重要で、殆どのガルバニーマットの亜鉛メッキ表面は更にクロム酸塩でも被覆される。従来技術として、着色にちなんで名付けられた4つのクロム化が知られている。これ等は、夫々、対応の水溶性クロム酸塩コーティング溶液で亜鉛メッキ表面を処理（浸漬、スプレー、ローリング）することにより適用される。更に、同様に行われるアルミニウムの黄色及び緑色クロム化が知られている。いずれにしても、非化学量論的組成と、ある含水量と、挿入された異質イオンと、を伴う、実質的にアモルファスの亜鉛／クロム酸化物（或いはアルミニウム／クロム酸化物）からなる種々の厚さの層が存在する。これ等は、German Industrial Standard(D I N)50960, Part 1に従って、幾つかの方法で

ル

ープに分類される。

1) 無色及び青色クロム化：グループA及びB

青色クロム酸塩層は、80 nmまでの厚さを有し、その固有の色が薄い青色で、また、層の厚さに従って、光の反射によりもたらされる、金、赤、青、緑若しくは黄の光沢色を有する。殆ど固有の色を欠いた非常に薄いクロム酸塩層は無色クロム化と呼ばれる（グループA）。クロム酸塩コーティング溶液は、いずれの場合も、六価及び三価クロム酸塩並びに両者の混合物、更に導電性塩及び鉍酸からなる。含フッ化物及び無フッ化物の異形体がある。クロム酸塩コーティング溶液の付与は室温で行われる。無傷の青色クロム化の腐食保護は、DIN 50021 SSに従う塩スプレーキャビネット内における、腐食生成物の最初の出現までが、10乃至40時間となる。DIN 50961 Chapter 10 Table 3に従う方法グループA及びBのための最小限の必要条件は、ドラム製品で8時間、棚製品で16時間である。

2) 黄色クロム化：グループC

黄色クロム酸塩層は、約0.25乃至1  $\mu\text{m}$ の厚さと、黄金色とを有し、また、しばしば強い赤緑の光沢色を有する。クロム酸塩コーティング溶液は、水に溶けた六価クロム酸塩、導電性塩及び鉍酸から実質的になる。黄色の着色は、層形成反応の過程において還元により生成される三価クロムとは別に挿入される六価クロムの大きな比率（80乃至220  $\text{mg}/\text{m}^2$ ）により、引起こされる。クロム酸塩コーティング溶液の付与は室温で行われる。無傷の黄色クロム化の腐食保護は、DIN 50021 SSに従う塩スプレーキャビネット内における、腐食生成物の最初の出現までが、100乃至200時間となる。DIN 50961 Chapter 10 Table 3に従う方法グループCのための最小限の必要条件は、ドラム製品で72時間、棚製品で96時間である。

3) オリーブ色クロム化：グループD

典型的なオリーブ色クロム酸塩層は、1.5  $\mu\text{m}$ までの厚さを有し、不透明なオリーブグリーンからオリーブブラウンの色を呈する。クロム酸塩コーティング

溶液は、水に溶けた六価クロム酸塩、導電性塩及び鉍酸、特に、リン酸塩若しくはリン酸、から実質的になり、また、ギ酸塩も含む可能性がある。層には大量の六価クロム ( $300$  乃至  $400 \text{ mg/m}^2$ ) が挿入される。クロム酸塩コーティ

ング溶液の付与は室温で行われる。無傷のオリーブ色クロム化の腐食保護は、DIN 50021 SS に従う塩スプレーキャビネット内における、腐食生成物の最初の出現までが、 $200$  乃至  $400$  時間となる。DIN 50961 Chapter 10 Table 3 に従う方法グループDのための最小限の必要条件は、ドラム製品で  $72$  時間、棚製品で  $120$  時間である。

#### 4) 黒色クロム化：グループF

黒色クロム酸塩層は、基本的に、顔料として挿入されたコロイド状銀を有する黄色若しくはオリーブ色クロム化である。クロム酸塩コーティング溶液は、黄色若しくはオリーブ色クロム化と概ね同じ組成を有し、また銀イオンを更に含有する。 $\text{Zn/Fe}$ 、 $\text{Zn/Ni}$ 、 $\text{Zn/Co}$  等の亜鉛合金層上におけるクロム酸塩コーティング溶液の適当な組成によれば、鉄、ニッケル、若しくはコバルトの酸化物がクロム酸塩層中に黒色顔料として組込まれ、銀が必要なくなる。クロム酸塩層には大量の六価クロムが挿入され、具体的には、基礎が黄色及びオリーブ色クロム化のいずれかに応じて、 $80$  乃至  $400 \text{ mg/m}^2$  挿入される。クロム酸塩コーティング溶液の付与は室温で行われる。亜鉛上における無傷の黒色クロム化の腐食保護は、DIN 50021 SS に従う塩スプレーキャビネット内における、腐食生成物の最初の出現までが、 $50$  乃至  $150$  時間となる。DIN 50961 Chapter 10 Table 3 に従う方法グループEのための最小限の必要条件は、ドラム製品で  $24$  時間、棚製品で  $48$  時間である。亜鉛合金上における黒色クロム酸塩は上記特定した値よりも遥かに上である。

#### 5) アルミニウムのための緑色クロム化：グループE

アルミニウム上の緑色クロム化（アルミニウムグリーンの名で知られる）は艶のない緑色で、光沢はない。クロム酸塩コーティング溶液は、水に溶けた六価クロム酸塩、導電性塩及び鉍酸と共に、特に、リン酸塩及びフッ化ケイ素から実質的になる。以前の見解とは異なり、形成されたクロム／リン酸塩層は、ヨウ素化

澱粉テストにより証明されるように、常に100%無六価クロムではない。専ら三価クロムに基づくクロム酸塩コーティング溶液中におけるアルミニウムグリーン<sup>1</sup>の生成は公知でない。

従来技術によれば、封止若しくはいかなる他の特別な後処理(DIN 50961

Chapter9) なしで、DIN 50021 SS若しくはASTM B 117-73に従う塩スプレーキャビネット内において、DIN 50961(1987年6月)Chapter 10、特にChapter 10.2.1.2に従う腐食生成物の最初の出現までが、100時間より大きな高い腐食保護を提供する厚いクロム酸塩層は、溶解し且つ著しく有毒な六価クロム化合物による処理によってのみ生成されるであろう。従って、腐食保護に対する上記必要条件を有するクロム酸塩層は、これらの著しく有毒で発癌性で、更に層内で完全に不動でない六価クロムを依然保持する。六価クロム化合物を伴うクロム酸塩コーティングは、作業場の安全性に関連して問題がある。例えばスクリーン上における、普及した黄色クロム化のような、六価クロム化合物を伴って生成される亜鉛メッキクロム化は、人に対する危険性の可能性を構成すると共に、一般的な癌の危険性を増加させる。

US 43 84 902は、特に例1、2、4及び5において、塩スプレーテストの必要条件を満足する転化層を示す。これ等は、全ての場合において、四価セリウムイオンにより強調された黄色がかった着色を呈するセリウム含有層である。これ等の例は、浴溶液中に、三価セリウム、及び酸化剤として過酸化水素を含むのみである。記載において、酸性媒体中の過酸化水素は、三価Ceに対して酸化剤とならず、しかし、堆積中、表面においてpH値が上昇し、十分な量の四価Ceが生成可能となる。この浴組成により達成される黄色がかった着色は、酸化が行われたことを示すように実際見えるが、しかし、三価Ceから四価Ceへの酸化のみである。四価セリウムは、六価クロムよりもより強力な酸化剤であり、この理由から、四価Ceは、回避されるべき六価Crを三価Crから生成する。六価Crは非常に強い黄色の着色を有し、耐食剤として公知である。US 43 84 902に記載の層は、従って、無六価クロムではない。

本発明に係る層は、しかし、酸化剤なしで生成され、従って、無六価クロムと

なる。これは、特に、本発明に係る層が黄色ではないという事実から分かる。

黄色の着色及び強化された腐食保護が、四価Ceのみによってもたらされるべき場合であっても、本発明に係る層は、この非常に高価で且つまれな添加物なしで、所望の腐食保護を提供する。

US 43 59 348もまた、塩スプレーテストの上述の必要条件を満足する転化層を

示す。これ等もまた、全ての場合において、四価セリウムイオンにより強調された黄色がかった着色を呈するセリウム含有層である。この文献は従ってUS 43 84 902を越えるものではない。

従って、本発明の目的は、亜鉛若しくは亜鉛合金上に、高クロム含有量を有する、無六価クロムの厚い転化層を配設することである。

この目的は、ある層に対して請求項1、24、28の特徴により達成され、方法技術に対して請求項7、20の特徴により達成され、本発明の方法を実施するための組成に対して請求項10、14の特徴により達成される。

本発明の目的のため、出願人は「クロミテーション (chromitation)」という用語を作り出している。この用語は、従来技術における一般的なクロム化から本発明を明確にするため、並びに、本発明に係るコーティングを生成するための組成（濃縮物／不動態化浴）及び得られた転化層のいずれも、有毒の六価クロムを含まず、従って、得られた腐食保護が黄色クロム化のそれよりも優れていることを明確にするため、のものである。

EP 00 34 040 A1は、層の多様性を示し、これ等層の大きなグループ (Barners/Wardによって示された基準条件の下で生成された) は、色が特定されず、しかし、クリアとして言及される。2つの例、即ち例16、17は、ほんやり曇った状態から不透明の状態として記載された緑色がかったホウ酸塩含有層を示す。

例14は、僅か4時間の腐食保護を提供する層を示す。

クレームの従属項は本発明の望ましい実施の形態を表現する。

請求項2の特徴に関し、下記の事項に留意すべきである。

グロー放電分光法において、幾つかの元素は検出できず、また、他の幾つかは

測定できない。従って、クロム／（クロム＋亜鉛）相は互いに比較された。クロム指数は、層の厚さにより掛け算をされた、1%Crより大きな、層内の平均クロム含有量%である。クロム指数は、表面におけるクロム量（ $\text{mg}/\text{m}^2$ ）に比例する。

本発明のその他の利点及び特徴は、実施の形態の記載及び理論上の反映によりもたらされる。これ等は、一方では拘束的でなく、他方では、本発明の知識を有

しながら、図面を参照することにより、本発明者達により実施された。

図1は本発明と青色及び黄色クロム化との比較を示す。

図2は本発明「クロミテーション (chromitation)」と青色及び黄色クロム化との比較を示す、走査電子顕微鏡像（40,000倍）である。

図3は亜鉛表面上における、本発明に係る光沢色のバンド幅を示すカラー写真である。

図4はEP0034040に係る従来技術のコーティングを示す。

図5乃至図36は、本発明に係る層及び従来の青色及び黄色クロム化によりもたらされた層の深さプロファイル分析を示し、ここで、深さプロファイル分析はグロー放電分光法（分光計：JY5000RF）により測定された。

図37は図5乃至図36の深さプロファイル分析の評価を含む表である。

#### 例1

下記の実験が行われた。

銅部品が電解的に光沢亜鉛（約 $15\mu\text{m}$ ）で被覆され、ガルバニーマッキに続いて、下記の成分を含む水溶液の沸騰物（約 $100^\circ\text{C}$ ）中に単独で浸漬された。

100g/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (三価クロム塩)

100g/l  $\text{NaNO}_3$

15.75g/l  $\text{NaF}$

26.5g/l 1クエン酸 $\cdot 1\text{H}_2\text{O}$

上記水溶液は、水酸化ナトリウム溶液でpH値2.5に予め調節された。浸漬時間は30秒とした。次に、上記部品は水でリンスされ、空気流で乾燥された。

上記部品上に緑色がかった強光沢層が形成されており、これは後に亜鉛／クロム酸化物からなることが判明した。D I N 50021 S S に従う塩スプレーキャビネット内における腐食テストにおいて、次のような驚く結果が見出された。即ち、形成されたクロム酸塩層は、D I N 50961 Chapter 10、特にChapter 10.2.1.2 に従う最初の腐食生成物の出現までが、1000時間という、非常に優れた腐食保護を提供した。

この新規な緑色がかったクロム酸塩層は約800nmの厚さを有し、六価クロムを全く伴わないプロセスにより生成され、無六価クロムであることが証明できた。

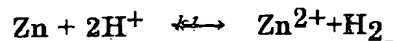
この新規な緑色がかった無六価クロムのクロム化のための、例1に係る生成方法は、処理溶液が比較的高温であることから、従来のプラントにおいてはあまり経済的でない。無六価クロムのクロム酸塩コーティングに関する更なる理論上の反映及び更なる試みが、経済的な生成条件をついにもたらした。

#### 無六価クロムのクロム化に関する理論上の反映

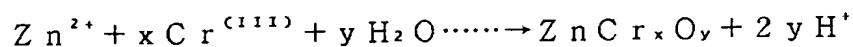
亜鉛のクロム酸塩コーティングが、亜鉛表面上における所謂一般的な層の形成により実施され、即ち、亜鉛表面がクロム酸塩コーティング溶液と化学的に反応し、クロム酸塩層に転化される。転化層の形成は、熱平衡状態を越える動的 (dynamic) なプロセスである。根底にあるプロセスを記載するため、従って、反応速度論を採用する必要がある。特別に確立した速度論モデルにより、本発明を最適化するため、出発点を得ることができた。

三価クロムに基づくクロム酸塩コーティング溶液における転化層の形成は、2つの反応式により記載可能となる。

I. 素亜鉛が酸の攻撃により溶液中に侵入する：



II. そして、三価クロム ( $\text{Cr}^{(III)}$ ) と共にクロム酸化物として亜鉛表面上へ析出する：





速度論モデルは、 $Zn^{2+}$ 、 $H^+$ 、三価クロムの濃縮の進展のため、及び  $ZnCrO$  層の厚さの成長のための異なる式を包含しなければならない。反応速度の出発点において、ターム  $1 / (1 + P_1 \cdot m_{ZnCrO})^2$  を挿入することにより、反応 I が成長する不動態層により徐々にゆっくりとなること考慮に入れた。  $P_1$  は層の締まりの程度である。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{Zn^{2+}}}{dt} &= k_1 x_{C_H} / (1 + P_1 x_{m_{ZnCrO}})^2 && \text{反応 I} \\ &- k_2 x_{C_{Zn^{2+}}} x_{C_{Cr(III)}} + k_3 x_{C_H} + x \tanh(P_2 x_{m_{ZnCrO}}) && \text{反応 II} \\ &+ k_T (c_{0,Zn^{2+}} - c_{Zn^{2+}}) && \text{物質移動} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{H^+}}{dt} &= -2k_1 x_{C_H} / (1 + P_1 x_{m_{ZnCrO}})^2 && \text{反応 I} \\ &+ 2yk_2 x_{C_{Zn^{2+}}} x_{C_{Cr(III)}} - 2yk_3 x_{C_H} + x \tanh(P_2 x_{m_{ZnCrO}}) && \text{反応 II} \\ &+ k_T (c_{0,H^+} - c_{H^+}) && \text{物質移動} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{Cr(III)}}{dt} &= -xk_2 x_{C_{Zn^{2+}}} x_{C_{Cr(III)}} + xk_3 x_{C_H} + x \tanh(P_2 x_{m_{ZnCrO}}) && \text{反応 II} \\ &+ k_T (c_{0,Cr(III)} - c_{Cr(III)}) && \text{物質移動} \end{aligned}$$

$$\frac{dm_{ZnCrO}}{dt} = k_2 x_{C_{Zn^{2+}}} x_{C_{Cr(III)}} - k_3 x_{C_H} + x \tanh(P_2 x_{m_{ZnCrO}}) \quad \text{反応 II}$$

ターム  $\tanh(P_2 \cdot m_{ZnCrO})$  は、逆反応IIの必須の前提条件、即ち、 $ZnCrO$  の存在を表す。 $\tanh$ 関数は0から1への滑らかな移行を規定し、これは  $P_2$  により調節可能となる。異なる式システムがコンピュータにより数値的に分析された。その結果、時間に亘る層の厚さの発展及び濃縮の進展が得られた。時間  $t_0 = 0$  の出発値として、以下のものを採用した。

$$\begin{aligned} c_{0,Zn^{2+}} &= 0 \\ c_{0,H^+} &= 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (pH 2) \\ c_{0,Cr(III)} &= 0.5 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$m_{o,zncro} = 0$$

図1において、速度定数 $k_j$ の種々の値における層の厚さの進展が示される。良好な腐食保護のため、不動態層は最大限に可能な厚さと、同時に緻密さを有するべきである。

図38は(原図1)は、種々の速度定数における、亜鉛のクロム酸塩コーティングのための、速度論モデルのコンピュータ・シミュレーションを示す。

亜鉛の初期溶解が速いほど(速度定数 $k_1$ )、及び三価クロムを伴う溶解亜鉛の析出が速いほど(速度定数 $k_2$ )、クロム酸塩の層はより厚くなる。層の成長は、既に溶解した亜鉛が浴中に存在しているほど促進され、この事実は、 $c_{o,zn} + 2 + > 0$ のシミュレーションによりもたらされる。低pH値は、亜鉛の溶解を促進するが、層の再溶解の増加をもたらす。

上記モデルに基づき、最大限に可能な厚さのクロム酸塩層を生成するため、基本的に2つの要求が確立されるであろう。反応I及び正反応IIはなるべく速く実行されなければならない、逆反応IIはゆっくりでなければならない。この意味で、下記の出発点がもたらされる。

#### 反応I

- a. pHを最適化する。
- b. 亜鉛浴から抑制剤を持ち越すことを回避する。
- c. 亜鉛溶解を促進するための酸化剤を添加する。
- d. ガルバニ一的素子の形成により亜鉛溶解を促進する。

#### 正反応II

e. 速度定数 $k_2$ をできるだけ高くする。三価クロムの錯体は通常遅い反応速度性を有する。適当な配位子を使用することにより、反応速度を促進することが可能となるはずである。

f. クロム酸塩コーティング溶液中に更に遷移金属カチオンを使用することにより、三価クロムよりも高い速度定数をもたらす。更に、これらの遷移金属カチオンは、三価クロムにおける配位子の置換の触媒としても作用するであろう。

## 逆反応II

g. 再溶解性の低い水酸化物、例えばニッケル、コバルト、及び／または銅の水酸化物を挿入する。

一連の調査が実施された。出発点a及びbは当業者に知られている。点c及びdを介しての亜鉛の溶解の促進はまた、厚いコーティングをもたらしたが、黄色がかかったものは、1:4から1:3のクロム／亜鉛比を有し、これは低い腐食保護しか提供しなかった。良好な腐食保護値が、約1.2のクロム／亜鉛比のみで得られるであろうことが見出された。

より高いクロム／亜鉛比で、同時により厚いクロム酸塩層は、速度定数 $k_2$ （出発点e）が上昇した時、若しくは、正反応IIが促進された時に得られる。本願の発明者が、高温の三価クロム溶液が驚くべき不動態層をもたらすことを認識した後、発明者の理論上の反映に関連して下記の可能性がある。

クロム酸塩コーティング溶液及び／または部分的表面の温度を上昇させる

。

処理溶液中の三価クロム濃度を上昇させる。

三価クロムの配位子置換速度を促進する。

従って、水溶液中の三価クロムは高い速度論的安定性を通常有する六角形の形態で基本的に存在し、更に、配位子の置換は正反応IIの速度を決定する工程である、ということが分かるであろう。適当な錯体配位子を選択することにより、三価クロムは速度論的安定性の低い錯体を形成し、従って $k_2$ が増加する。

配位子の置換に触媒効果を有する素子をクロム酸塩コーティング溶液に添加する。

一連の調査において、キレート配位子（例えばジ及びトリカルボン酸、並びにヒドロキシ・ジカルボン酸及びヒドロキシ・トリカルボン酸）は三価クロムと速

度論的安定性の低い錯体を形成し、一方、フッ化物の錯体は速度論的に非常に安定である。三価クロムを錯体化するこのようなキレート配位子のみを使用し、不動態化溶液中のフッ化物を除去すると、例2、3に示すように、たった60℃の処理温度においても良好な結果が得られた。

例 2

電解的に光沢亜鉛（約  $15\ \mu\text{m}$ ）で被覆された銅部品が、下記の成分を含むクロム酸塩コーティング水溶液中に浸漬された。

50 g/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (三価クロム塩)

100 g/l  $\text{NaNO}_3$

31.2 g/l マロン酸

上記水溶液は、水酸化ナトリウム溶液で pH 値 2.0 に予め調節された。浸漬時間は 60 秒とした。リンス及び乾燥後、DIN 50021 SS に従う塩スプレーキャビネット内において、DIN 50961 に従う最初の侵食までが、250 時間という結果がもたらされた。

マロン酸は例 1 のフッ化物よりも、三価クロムにおいてより速い配位子置換速度が可能な配位子である。方法グループ C（黄色クロム化）のための DIN 50961 の最小限の必要条件を遥かに越える良好な腐食保護が、従って、60℃において既に達成されているであろう。

例 3

電解的に光沢亜鉛（約  $15\ \mu\text{m}$ ）で被覆された銅部品が、下記の成分を含むクロム酸塩コーティング水溶液中に浸漬された。

50 g/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (三価クロム塩)

3 g/l  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

100 g/l  $\text{NaNO}_3$

31.2 g/l マロン酸

上記水溶液は、水酸化ナトリウム溶液で pH 値 2.0 に予め調節された。浸漬時間は 60 秒とした。リンス及び乾燥後、DIN 50021 SS に従う塩スプレーキャビネット内において、DIN 50961 に従う最初の侵食までが、350 時間という結果がもたらされた。

コバルトは、モデル概念に従い、配位子の置換に触媒作用を及ぼすと共に、クロム酸塩層中に速度論的に安定な酸化物を挿入することにより逆反応 II を減少させることができ、クロム酸塩層が全体で厚くなる。この点において、また、本発

明のために確立されたモデル概念は、実際の条件の下で実証された。クロム酸塩コーティング溶液中にコバルトを添加するだけで、腐食保護が、例3に比べて、再び明確に強化されることができた。

亜鉛上に、新規な緑色がかったクロム酸塩層が、例2と同様に、40℃、60℃、80℃、100℃で生成された。各クロム酸塩層の層厚は、RBS (Rutherford-Backscattering) テストにより決定された。表において、対応の腐食保護値が、DIN 50021 SSに従う塩スプレーキャビネット内において、DIN 50961 Chapter 10に従う最初の侵食までの時間により、追加的に示される。

J (℃)	厚さ (nm)	腐食保護 (時間)
40	100	50-60
60	260	220-270
80	400	350-450
100	800	800-1200

例2、3においては、マロン酸塩である、使用される錯体配位子に依存して、非常に大きな層厚及び腐食保護さえも達成することが部分的に可能である。錯体化機能グループとして、窒素、リン若しくは硫黄 ( $-NR_2$ 、 $-PR_2$  : ここでRは独立的に有機、特に脂肪族ラジカル及び/またはH、及び/または $-SR$  : ここでRは有機、特に脂肪族ラジカルまたはH) を含有する錯体配位子により、室温における限界内で同一の層特性さえも達成することが可能である。

#### 例4

電解的に亜鉛/鉄合金 (0.4乃至0.6%鉄) で被覆された鋼部品が、下記の成分を含むクロム酸塩コーティング水溶液中に60℃で浸漬された。

50 g/l  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

100 g/l  $NaNO_3$

31.2 g/l マロン酸

上記水溶液は、NaOHでpH値2.0に予め調節された。浸漬時間は60秒

とした。リンス及び乾燥後、透明で、緑色がかって、僅かに灰色で且つ強い光沢を有する層が、亜鉛/鉄上に見ることができた。上記DIN及びASTM基準に

従う塩スプレーキャビネット内において、D I N 50961に従う最初の侵食までが、360時間という腐食保護結果が得られた。

#### 例 5

電解的に亜鉛／ニッケル合金（8乃至13%ニッケル）で被覆された鋼部品が、下記の成分を含むクロム酸塩コーティング水溶液中に60℃で浸漬された。

50 g/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

100 g/l  $\text{NaNO}_3$

31.2 g/l マロン酸

上記水溶液は、NaOHでpH値2.0に予め調節された。浸漬時間は60秒とした。リンス及び乾燥後、透明で、緑色がかって、暗灰色で且つ強い光沢を有する層が、亜鉛／ニッケル上に見ることができた。上記D I N及びA S T M基準に従う塩スプレーキャビネット内において、D I N 50961に従う最初の侵食までが、504時間という腐食保護結果が得られた。

更に有利な配位子が、請求項9、11に係る一覧からもたらされる。

従って、生成温度に依存する、新規な緑色がかった無六価クロムのクロム酸塩層は、100乃至1000 nmの厚さを有し、また、弱い緑色の固有色及び赤緑色の光沢色を有する。クロム酸塩コーティング溶液は、三価クロム酸塩、更に導電性塩及び鉍酸からなる。クロム酸塩コーティング溶液の付与は約40℃より高い温度で通常行われる。無傷の緑色がかった無六価クロムのクロム酸塩コーティングの腐食保護は、生成温度に依存して、D I N 50021 S Sに従う塩スプレーキャビネット内における、腐食生成物の最初の出現までが、100乃至1200時間となる。従って、新規なクロム化は、D I N 50961(Chapter 10 Table 3)に従う方法グループC及びDのための最小限の必要条件を満足し、ここで、生成過程及び製品のいずれにおいても六価クロムを伴わない。

本発明によれば、従来技術の黄色クロム化即ち含六価クロム不動態層に相当する腐食保護を提供する、無六価クロム転化層若しくは不動態層を、三価クロムに基づいて提供することが初めて可能となる。

これは、全ガルバニーマッキ工業において非常に新規なことである。

今迄、三価クロムに基づいて、業界で「青色不動態化」として言及される透明から青色の層のみが知られており、これは実際に種々適用されている。

更に、セリウムの添加を伴う黄色がかった透明層が知られているが、これ等は、非常に高価なセリウムの添加及び低い腐食保護特性のため、実際に使用されていない。

更に、粉状の緑色がかった層が知られおり、これについては、本件出願人は表面技術の分野において代表的な会社の1つであるが、実際の適用については気付いていない。

本発明に係る転化層の着色における相違は、図1において顕著であり、ここで亜鉛メッキのネジに対して3つの処理方法が実施された。

図1の左側のネジの堆積山は、第1の記載として第2頁に述べた、古典的な青色クロム化が施されたものである。

図1の右側のネジの堆積山は、第2の記載として第2頁に述べた、従来の黄色クロム化が施されたものである。

中央のネジの堆積山は、本発明に係る方法により不動態化されたものである。

従って、これは、緑色がかった光沢の、透明な転化層若しくは不動態層である。

。

更に、図1に示される色は本当の色であり、このことは、自然な色を代表する目的で着色板及び灰色の楔が一緒に撮影されていることから分かる。

白色のテスト領域「ホワイト」及び灰色の楔から密度「. 00」を有する対応の領域から分かるように、両テスト領域純粋な白で、中立フィルタリング及び本当の色の表示を明確にする。

図2において、従来技術に係る黄色クロム化及び青色クロム化の転化層の走査電子顕微鏡（SEM）像が、本発明の「クロミテーション（chromitation）」と比較して示される。

層サンプルは、図2の下側半分に示される、不動態化された亜鉛メッキ鉄ネジの夫々に由来する。

本発明に従って（「クロミテーション（chromitation）」により）処理されたサンプルは、約300nmの厚さを有する無六価クロム転化層を提供した。図2

の写真において、層は約 $40^\circ$ の角度で見て撮影されたため、約 $\cos(40^\circ) = 0.77$ の遠近法となっていることを考慮しなければならない。

本発明のクロミテーション (chromitation) 層のSEM像に基づき、同層は黄色クロム化と同様な転化層厚さが得られることをもたらす一方、本発明に係る転化層は有毒の六価クロムを全く含んでいないという相違点を伴う。

図3のカラー写真は、更に、実際の条件下における、本発明に係る不動態層の光沢色のバンド幅を示す。

図1及び図3の写真から既に分かるように、本発明に係る不動態層は六価クロムイオンを全く含まず、従って、これは典型的な黄色の着色を欠いている（同封1のカラー写真のネジの右側の堆積山参照）。

図1及び図3の写真の対象物、及び本発明の方法により不動態化された亜鉛メッキ鋼シートが、DIN 50021 SS若しくはASTM B 117-73に従う塩スプレーキャビネット内において、DIN 50961 Chapter 10に従う最初の腐食生成物の出現まで、夫々テストされた。ここで、驚くべきことに、本発明の不動態層、及び従って本発明の方法により不動態化された対象物は、六価クロムを含んでいないが、六価クロム不動態化、即ち黄色クロム化の腐食保護の役割を果たすということが見出された。

従来技術の典型的な黄色クロム化は、上述のDIN若しくはASTM基準に従う塩水に曝した場合、約100時間の抵抗を提供するのに対して、本発明の不動態層では10倍もの腐食保護が達成された。

従って、本発明の層、及び同層を生成する方法、若しくは金属表面の不動態化方法は、転化層の技術分野における長い間の要求を満たす。ここで、有毒で発癌性の六価クロム化合物が伴わず、黄色クロム化の腐食保護に相当する及び通常はこれを越える特性が提供される。

EP 00 34 040 A1は、層の多様性を示し、これ等層の大きなグループ (Barners/Wardによって示された基準条件の下で生成された) は、色が特定されず、しかし、クリアとして言及される。2つの例、即ち例16、17は、ほんやり曇った状態から不透明の状態として記載された緑色がかったホウ酸塩含有層を示す。



例14は、僅か4時間の腐食保護を提供する層を示す。

EP 00 34 040の例15において、アルミニウム含有層が記載され、これは100時間の腐食保護を達成する。他の例と比較して、これは、本発明では欠けている、腐食保護添加アルミニウムによってのみ達成される。しかし、同一若しくは類似の浴による無アルミニウムの層は低い腐食保護を提供するのみである。本発明に係る層は、この添加なしで、1000時間に至るような大幅に高い腐食保護を提供する。

例16、17は、塩スプレーテストにおいて300時間及び200時間の腐食保護を提供する層を記載し、従って、本件出願人の請求する範囲にある。第19頁、第7行の記載は、良好な腐食保護のため、1000nmより厚い層が必要になると述べている。従って、これらの層は、ホウ酸を含む溶液から更に生成された例外を除いて、曇っており且つ寧ろ不透明であると記載されている（第14頁、第10行）と理解できる。第15頁、第1行乃至第5行によれば、強化された腐食保護は、ホウ酸塩の種の挿入による。

他方、本発明に係る層はまた、この添加なしで、高い（及びより高い）腐食保護を提供する。

更に、特許法及び実際の適用に関連して別の相違がある。即ち、EP 00 34 040の例16、17は軟質で拭かれた時に剥がれてしまい、従って、後処理としてある種の硬化プロセスが必要となる（第17頁、第12行乃至第21行）。

本発明に係る層は硬質で、硬化プロセスなしで拭くことに対して耐性を有する。拭かれた時に剥がれてしまう、基体に接着しない腐食保護層は実際の適用には使用できない。

図4において、写真が比較例として示される。この写真は、EP 00 34 040との比較において、出願により実施された比較テストの結果を示す。特に、出願人は、この従来技術の例16、17を再現した。ここで、鋼シートがEP 00 34 040の例16、17に記載された溶液中に浸漬され、夫々の処理時間が観察された。図4は従来技術に従って得られた基体表面上の層を示し、即ち、頂部から底部まで、第1及び第2シートが、順に浸漬処理された。

図4の写真は、図の上半分の左側から右側へ、例16に従って生成された層（

従

来技術)を拭いた布、例16従って処理された亜鉛メッキ銅シート、その横に例17に従って処理された亜鉛メッキ銅シート(従来技術)、最も右側に例17の層を拭いた布、を示す。第2ラインの左側、例16の表示の横及びそこから右側(例17の表示の横)へ、従来技術に従って被覆された亜鉛メッキ銅シートが示される。

既に、特別な圧力を加えることなく柔らかい布で拭いた時に剥げた状態で、乳白色の、白色で緑色がかった粉状コーティングが観察できる(図4の上側半分参照)。従来技術は、それ自体、この層が、基体にしっかりと接着する緻密な酸化亜鉛/クロム転化層ではなく、水酸化クロムから実質的になる疎な被覆コーティングであることを示唆している。このコーティングのpHは非常に高く、水酸化クロムの析出限界は既に越えている(EP 00 34 040の第26頁、第12行)。水酸化クロムの析出は速度論的に阻止され、概ね粗い表面の浸漬により促進される。層形成メカニズムが、他の例と異なるものでなければならないという事実もまた、錯体化剤を伴う場合(従来技術の例16)でも、伴わない場合(例17)でも、概ね同じ結果が達成されたということから分かるであろう。従来技術の例16、17の実際の再現において、更に、溶液中で被覆される金属シートの数が多くなるほど、層がより厚く、より軟質に、且つより粉状になるということが見出された。

更に、水酸化クロムが析出するほど、コーティング溶液の使用寿命が短時間に限られる。これに対して、本発明に係る層は、適当な「速い(rapid)」錯体のみから、また更に、明確に酸性のpHレンジにおいて、生成される。溶液は数ヶ月に亘って、おそらく数年に亘って安定である。

図5乃至図36の測定は、グロー放電分光計で実施された。

元素F及び消滅アニオンはこの用法では分析できなかった。O、H、Cl及びKは定量できなかった。

下記の表は測定が有効な濃度範囲を示す。

元 素	最小濃度	最大濃度
C	0.0067	3.48
S	0.0055	0.168
Cr	0.0001	99.99
Ni	0.0001	99.99
Co	0.0001	7.00
Zn	0.0001	99.99
Na	0.0001	0.0068
N	0.0001	6.90
B	0.0001	0.040
Fe	0.0005	99.91

図5乃至図36におけるサンプルの割り当ては、下記の表からもたらされる。

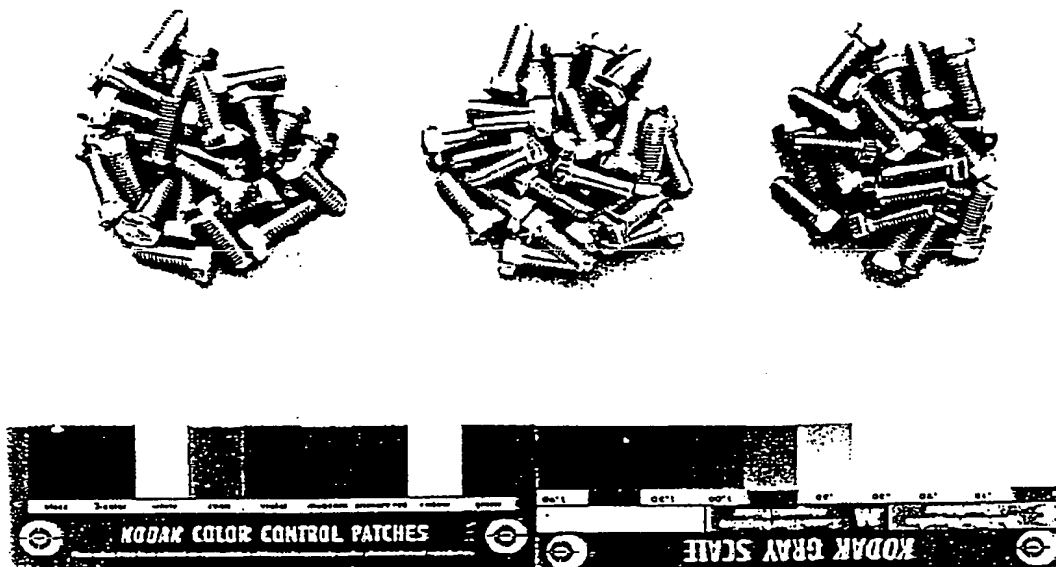
サンプル No.	コーティング	条 件	測定ポイン ト
1	Zn上のクロミテーション (本発明)	60℃, 1分, pH2	A
			B
2		60℃, 2分, pH2	A
			B
3		60℃, 1分, pH2.5	A
4		60℃, 1.5分, pH2.5	A
5		60℃, 2分, pH2.5	A
6		100℃, 1分, pH2	A
			B
			C
			D
7	Zn/Fe上の クロミテーション	60℃, 1分, pH2	A
			B
8	Zn上の青色クロム 化	20℃, 30秒, pH1.8	A
9	Zn上の黄色クロム 化	20℃, 45秒, pH1.8	A
			B

図37は深さプロファイル分析の評価を含む表を示し、これは、本発明のクロミテーション (chromitation) 層の全てが100nmを越える厚さを有することを示している。

【図1】

FIG. 1

種々の不動態層の着色比較



基体： 亜鉛メッキネジ

青色クロム化： 左側

本発明： 中央

黄色クロム化： 右側

【図2】

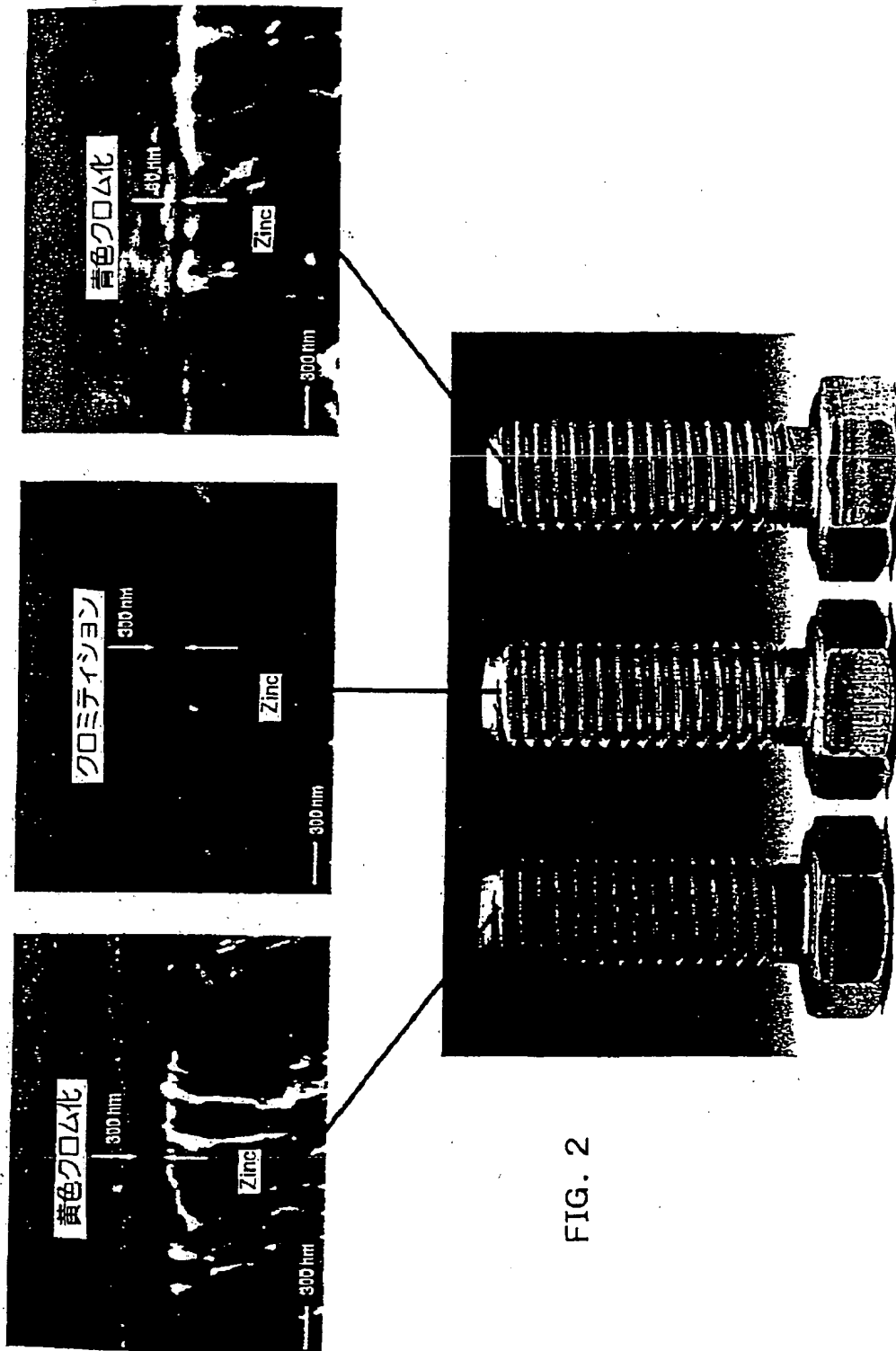
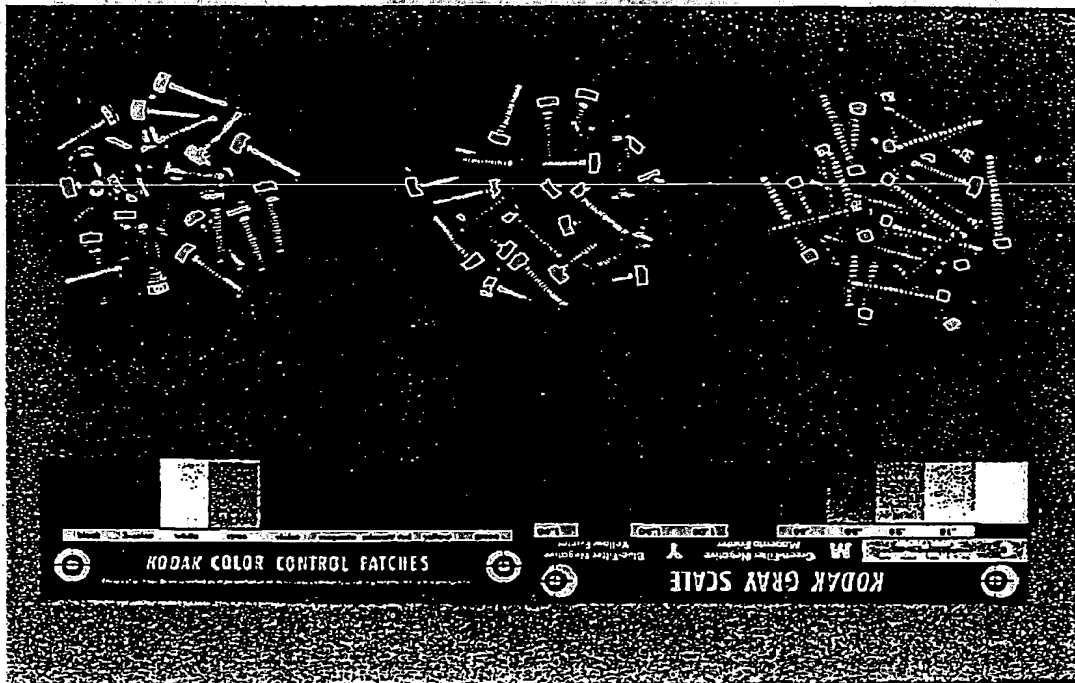


FIG. 2

【図3】

FIG. 3

本発明に係わる光沢のバンド幅  
(亜鉛メッキネジ上)



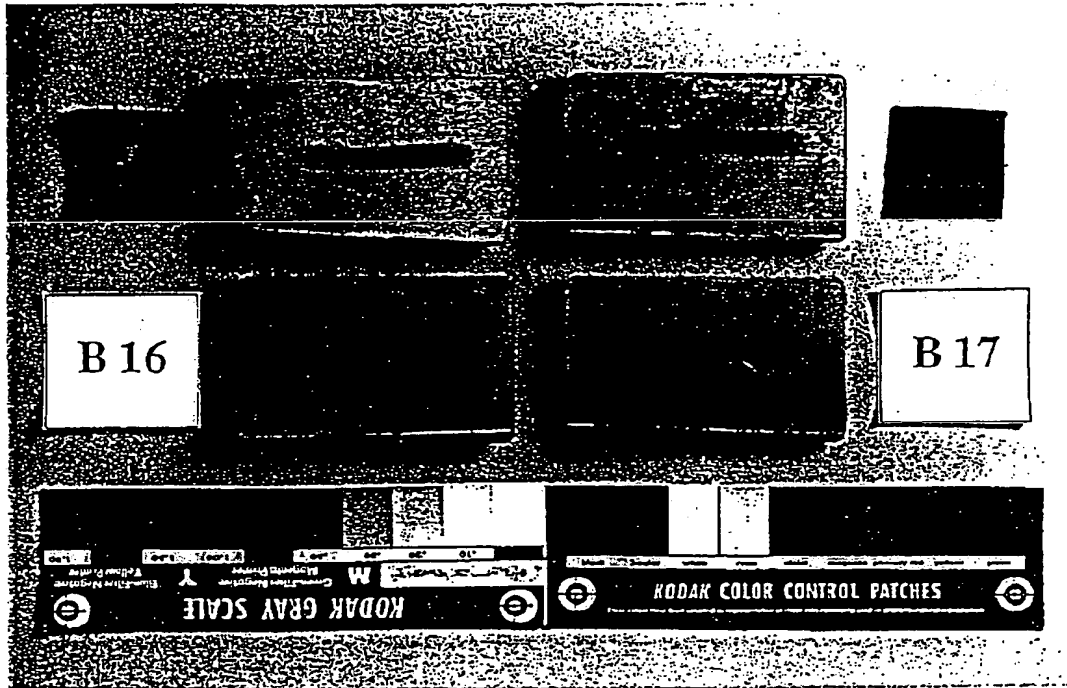
【図4】

FIG. 4

EP 0 034 040 との比較テスト

例 16

例 17

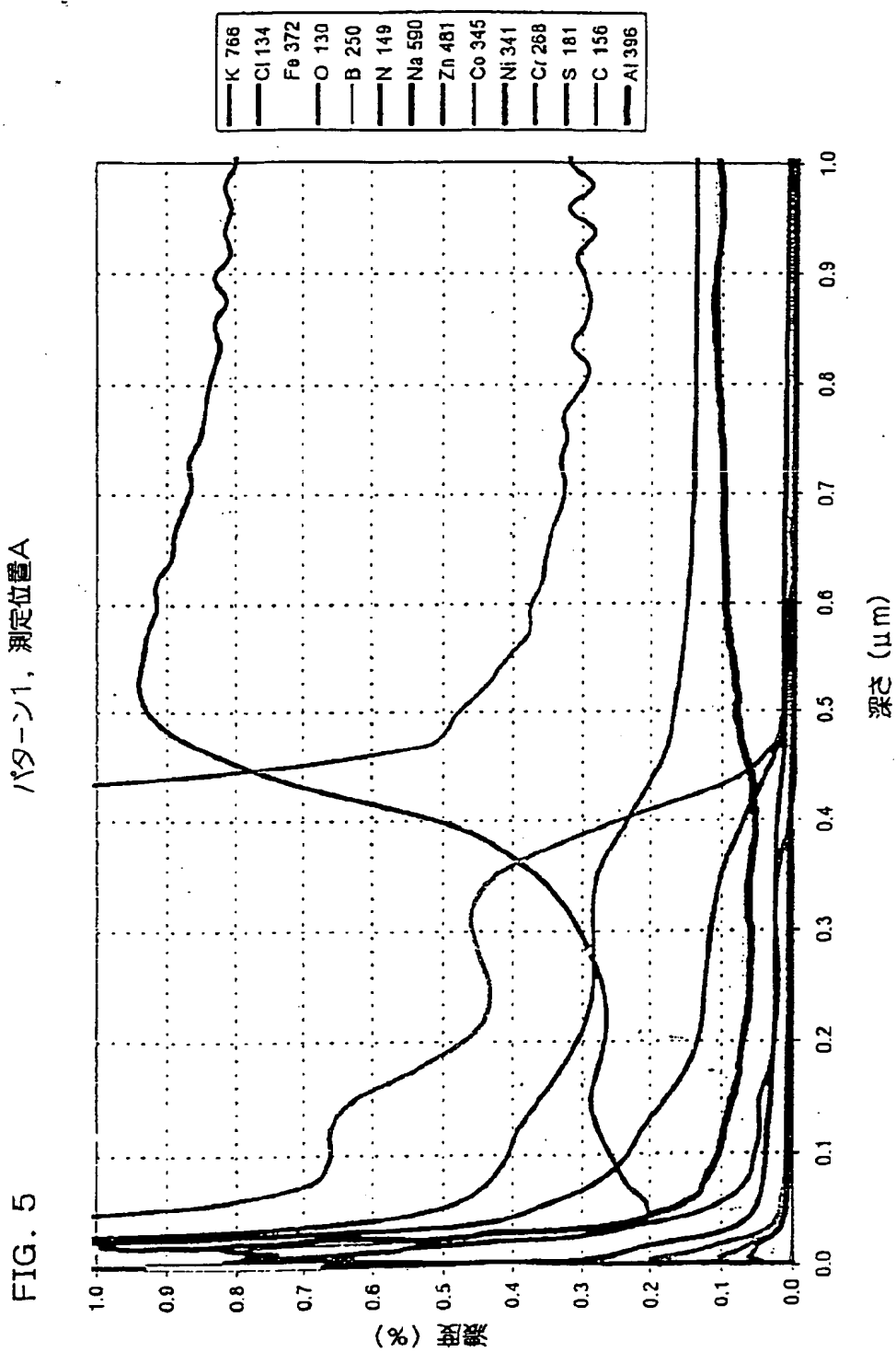


上側の左右外側にある写真は黒色の布を示しこれによって、  
 上側の他の写真に示される金属シート上の擦傷が得られた。  
 白っぽいよこれとして観察できる層の部分か両布片上にある。  
 下側の写真は従来技術の無傷の層を示す。

基体：亜鉛メッキ鋼シート

【図5】

ダイヤグラム1  
パターン1, 測定位置A



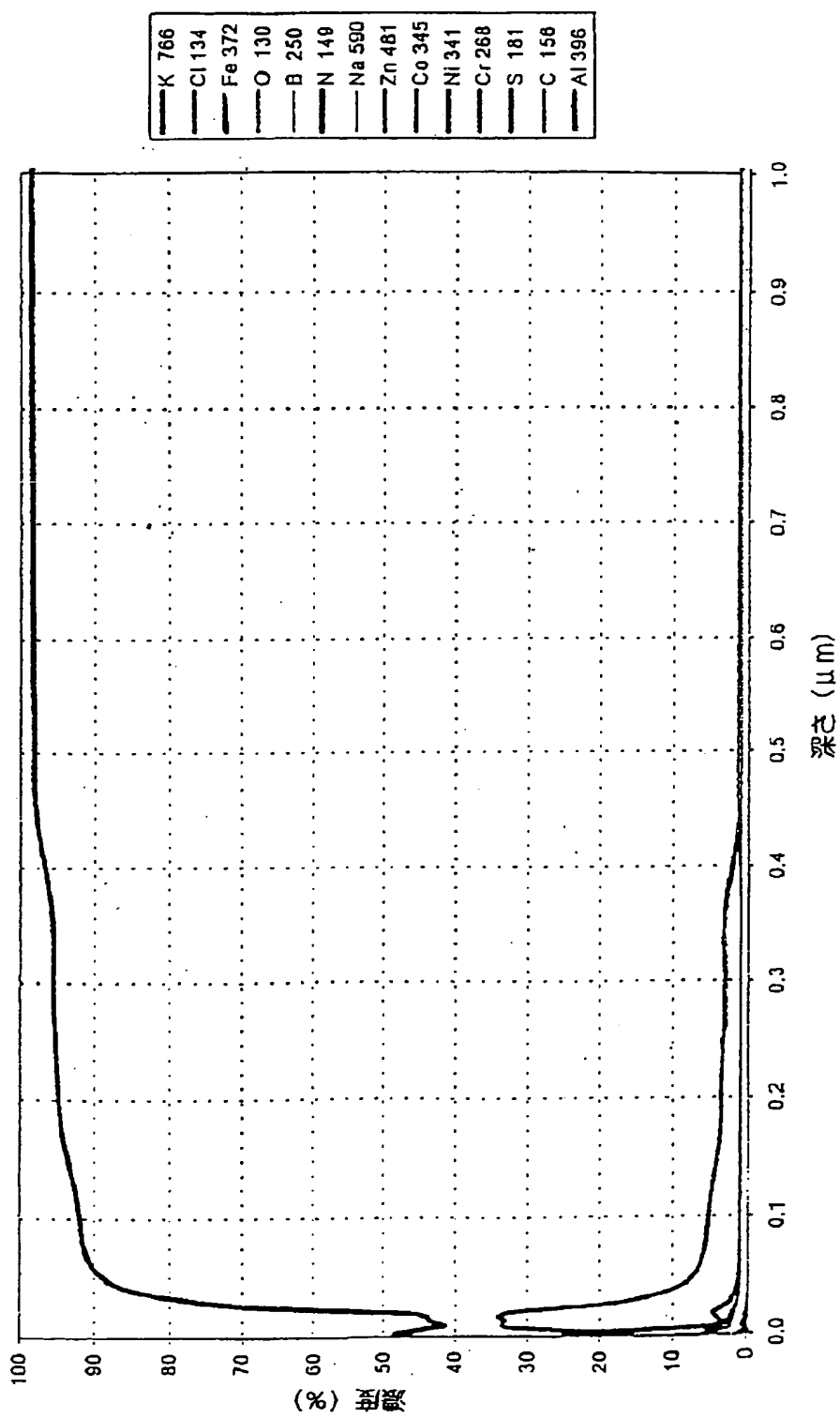


【図6】

タイヤワラム2

パターン1、測定位置A

FIG. 6

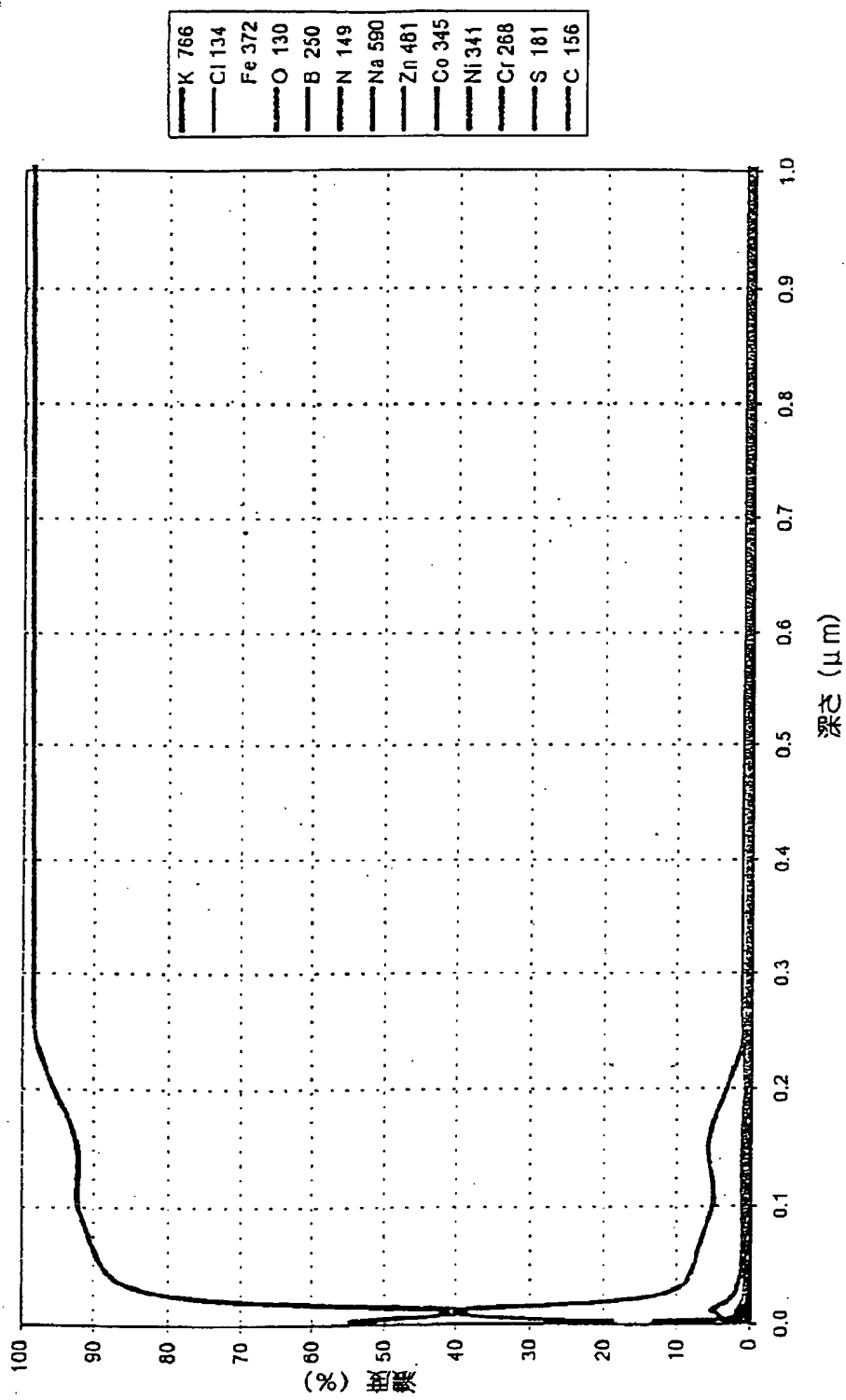


【図7】

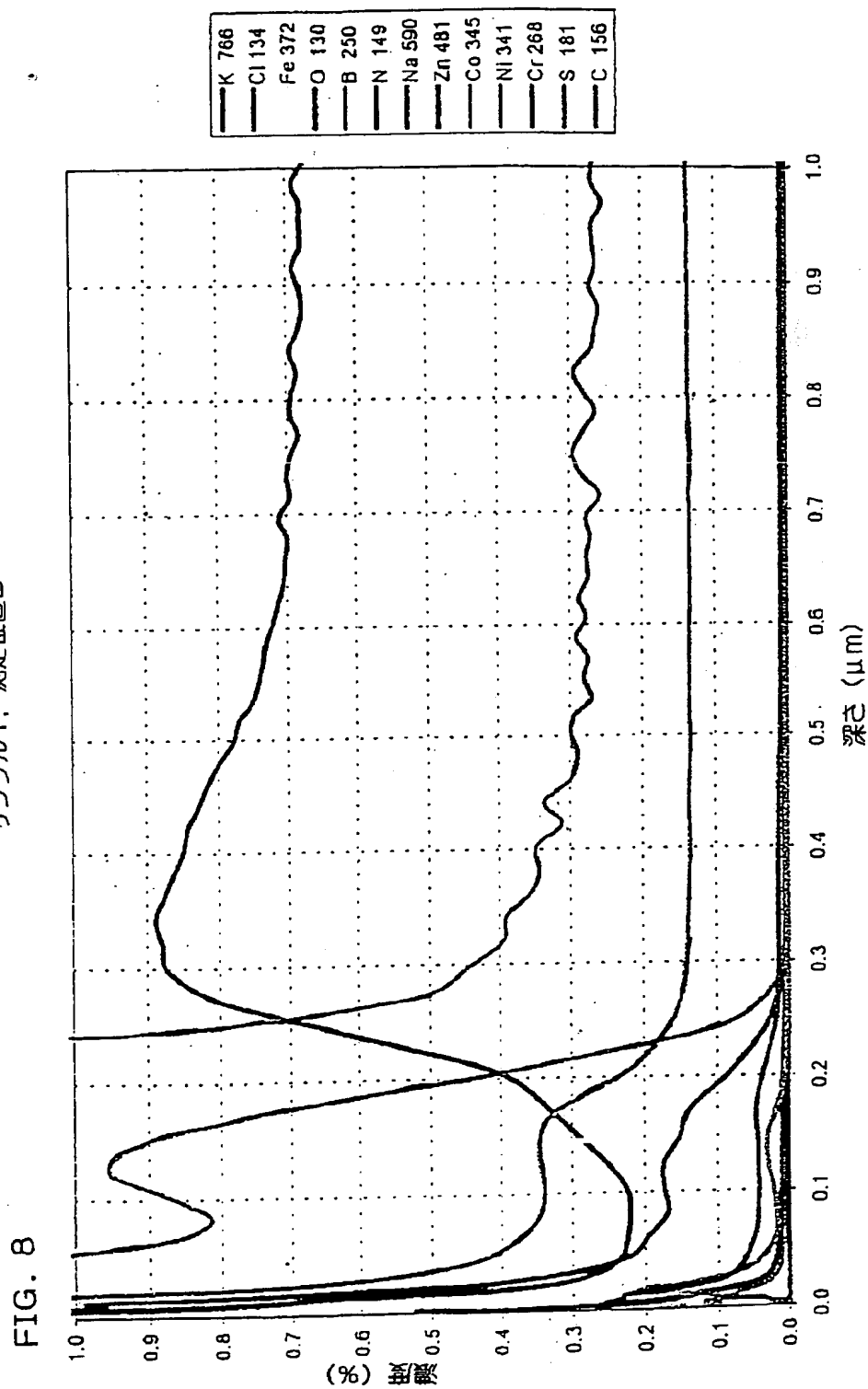
FIG. 7

ダイヤグラム1

サンプル1, 測定位置B

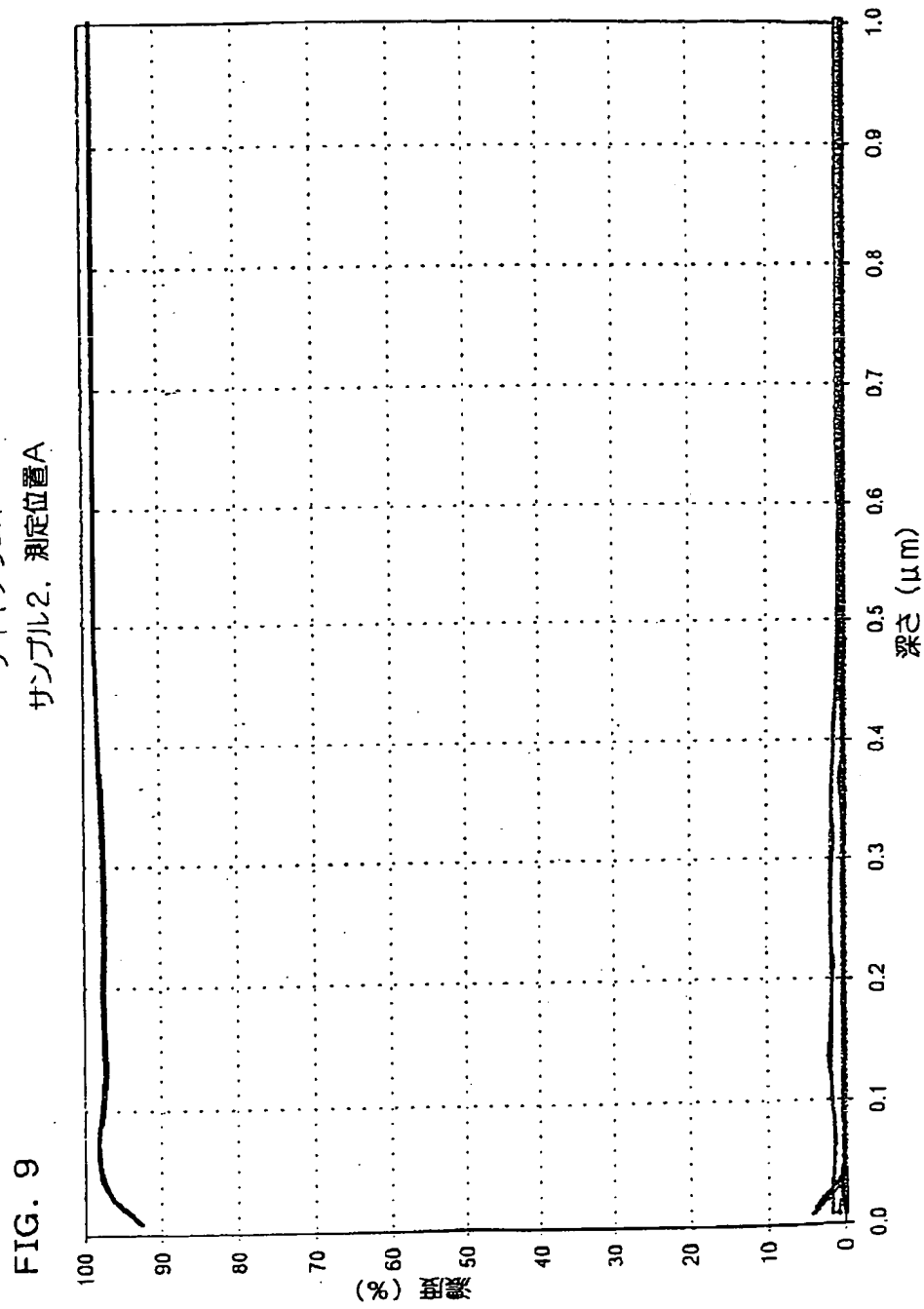


【図8】

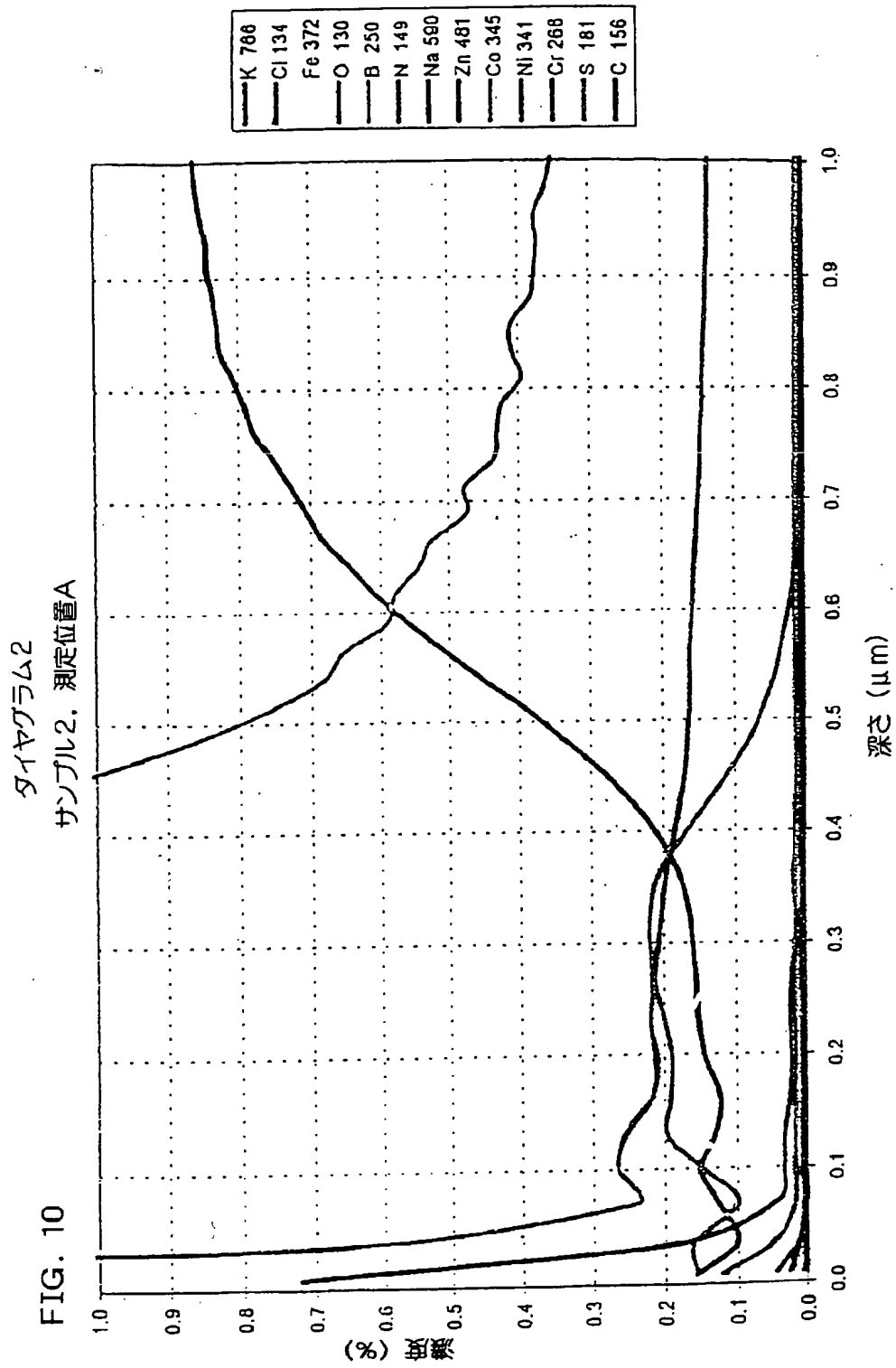
ダイヤグラム2  
サンプル1, 測定位置B

【図9】

タイヤグラム1  
サンプル2, 測定位置A



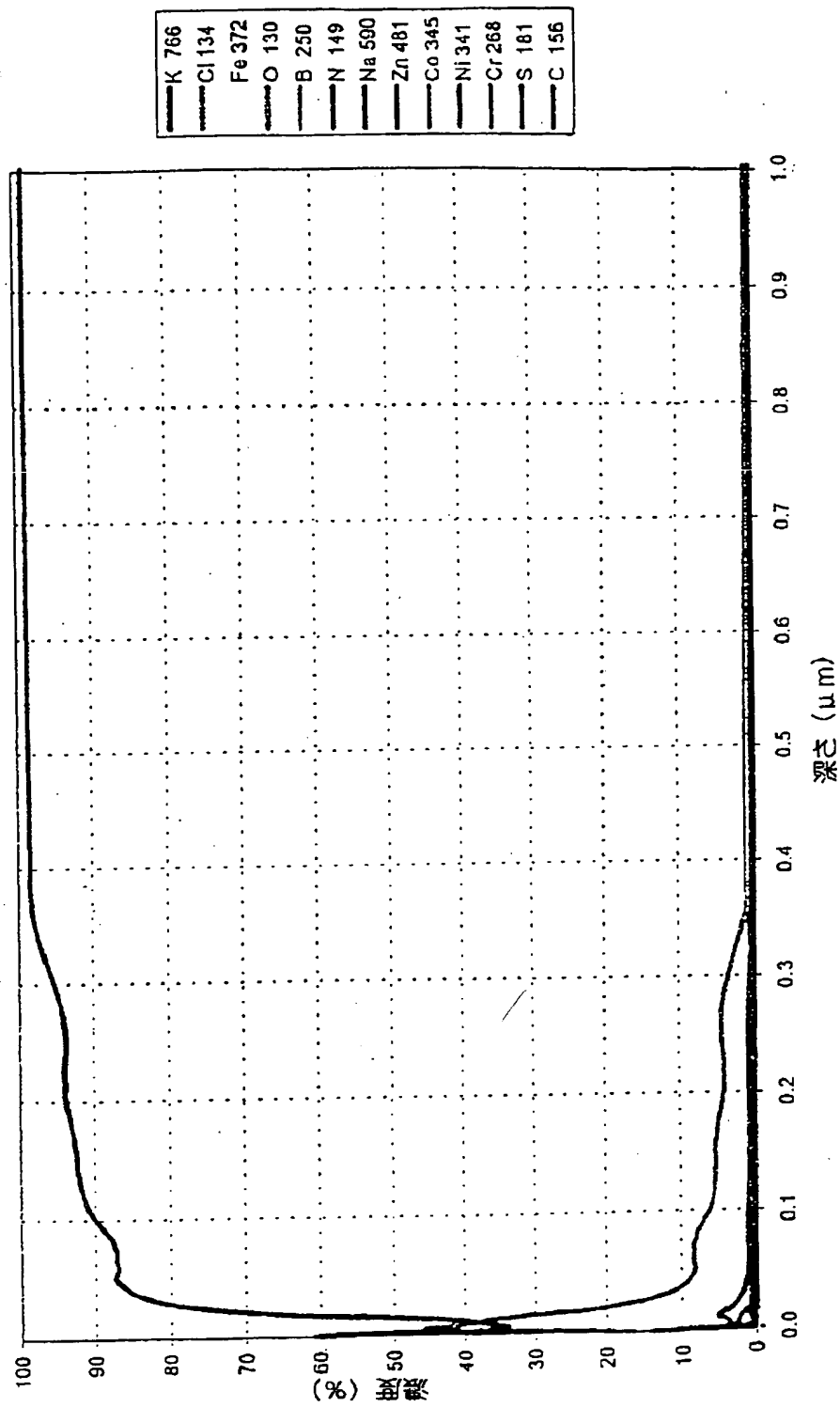
【図10】



【図11】

ダイヤグラム1  
サンプル2、測定位置B

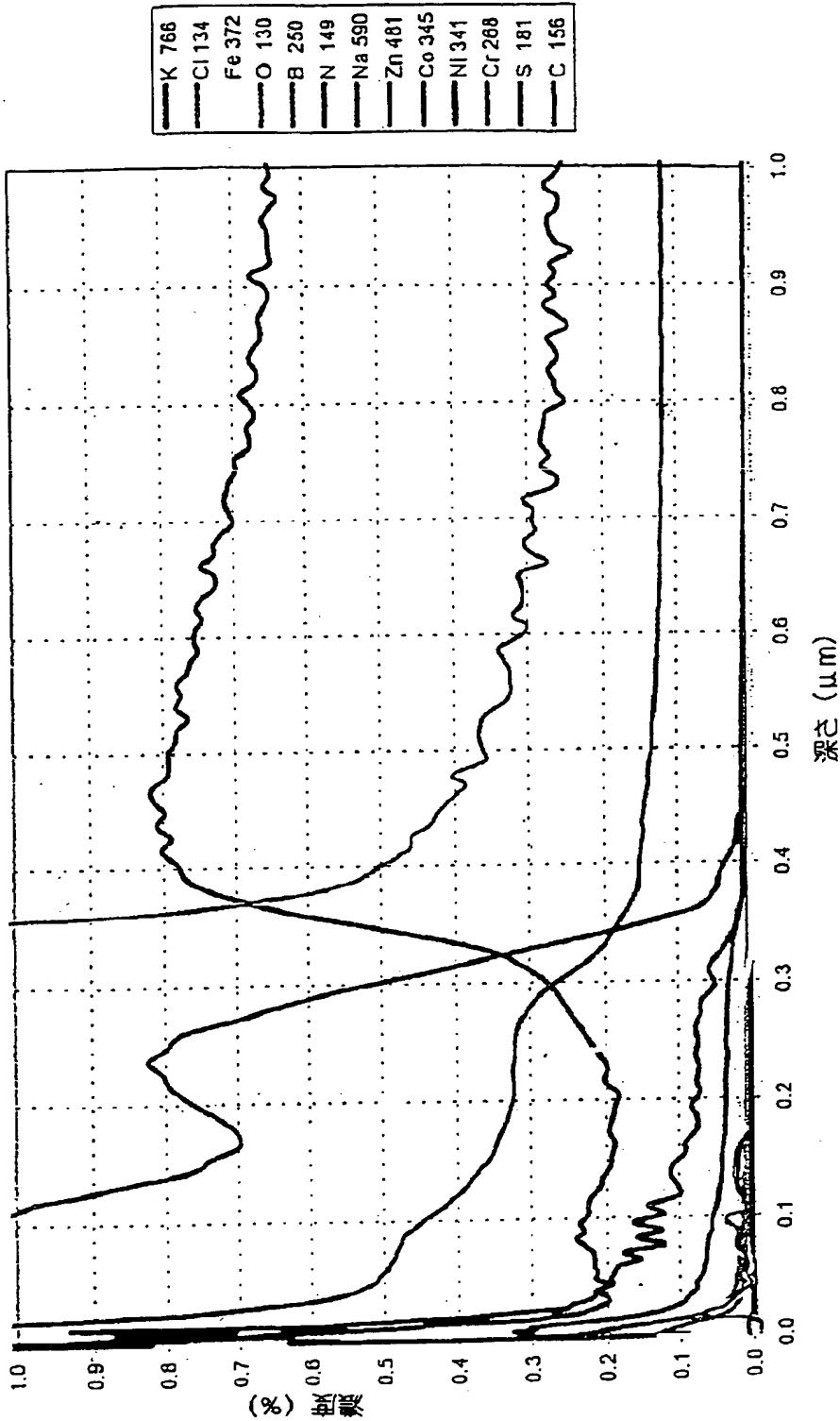
FIG. 11



【図12】

タイヤグラム2  
サンプル2, 測定位置B

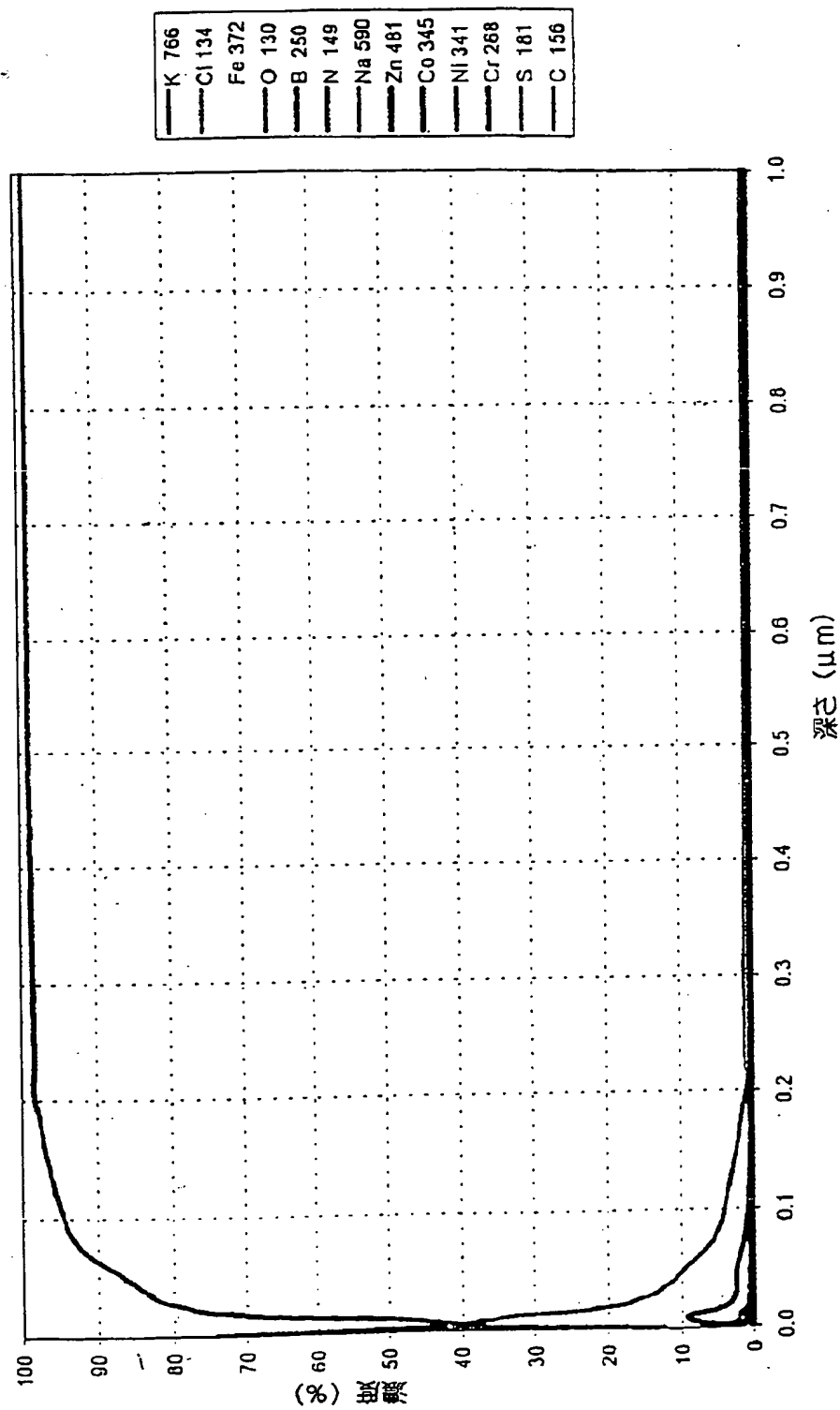
FIG. 12



【図13】

ダイヤグラム1  
サンプル3, 測定位置A

FIG. 13

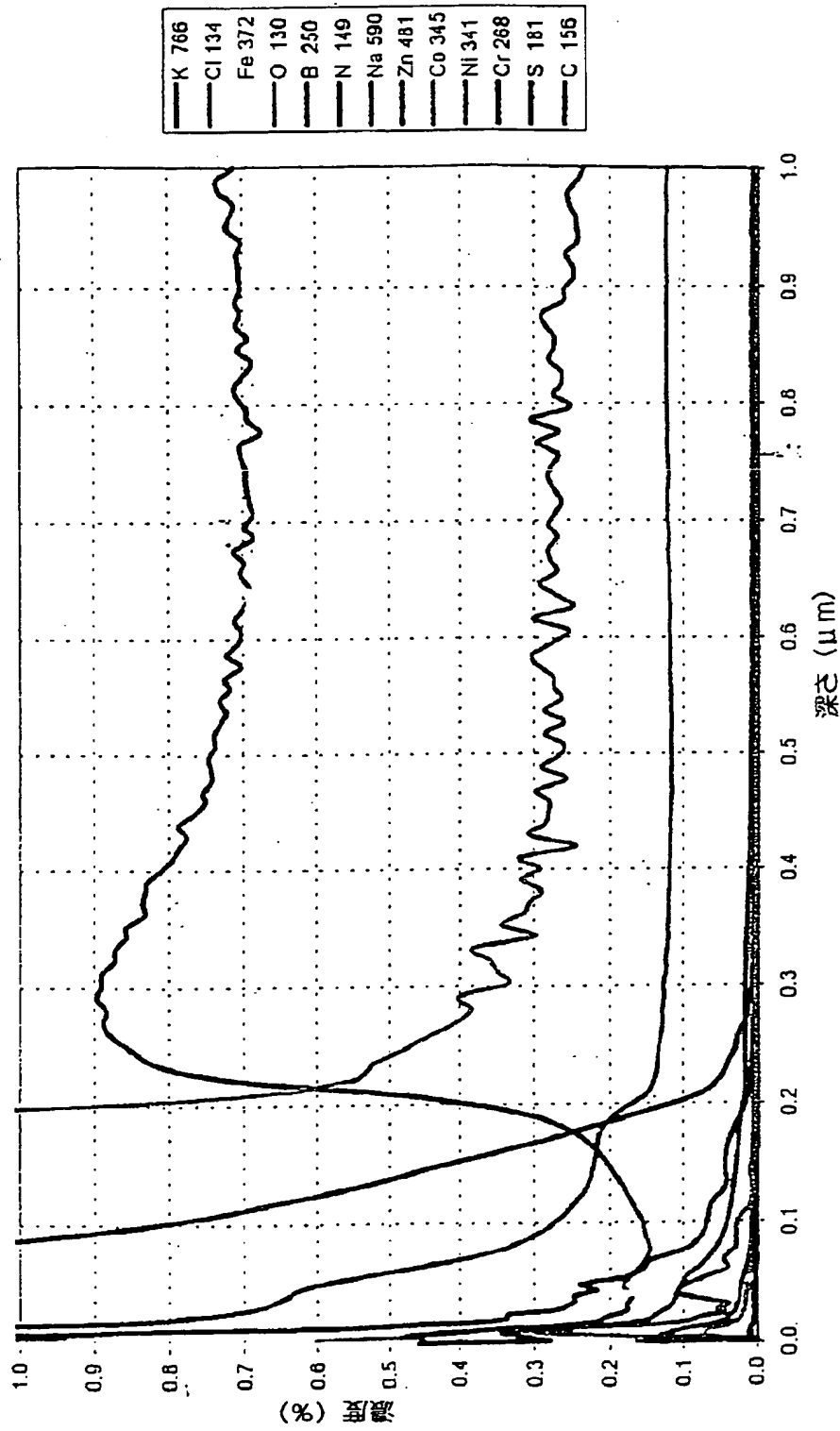




【図14】

ダイヤグラム2  
サンプル3, 測定位置A

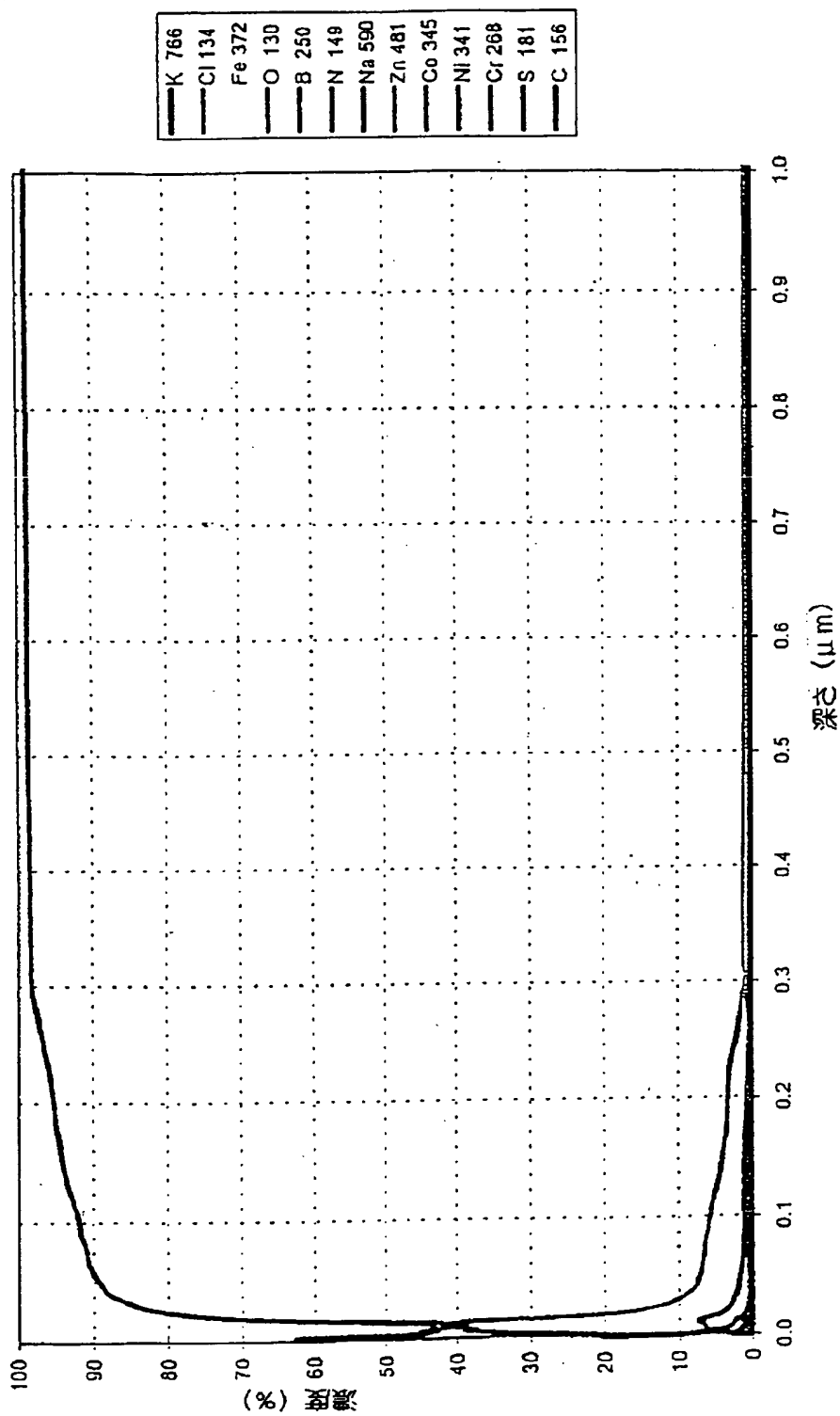
FIG. 14



【図15】

ダイヤグラム1  
サンプル4, 測定位置A

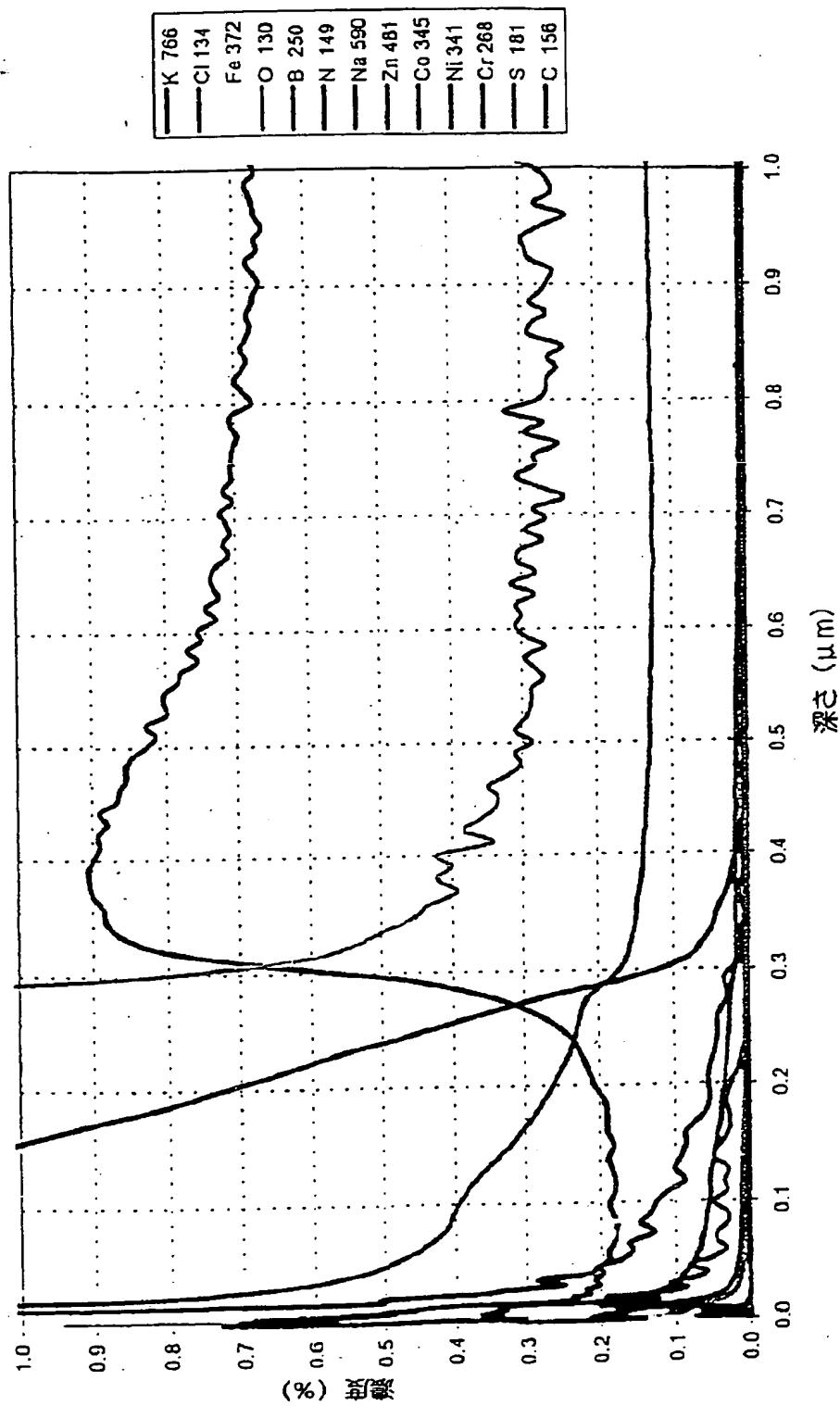
FIG. 15



【図16】

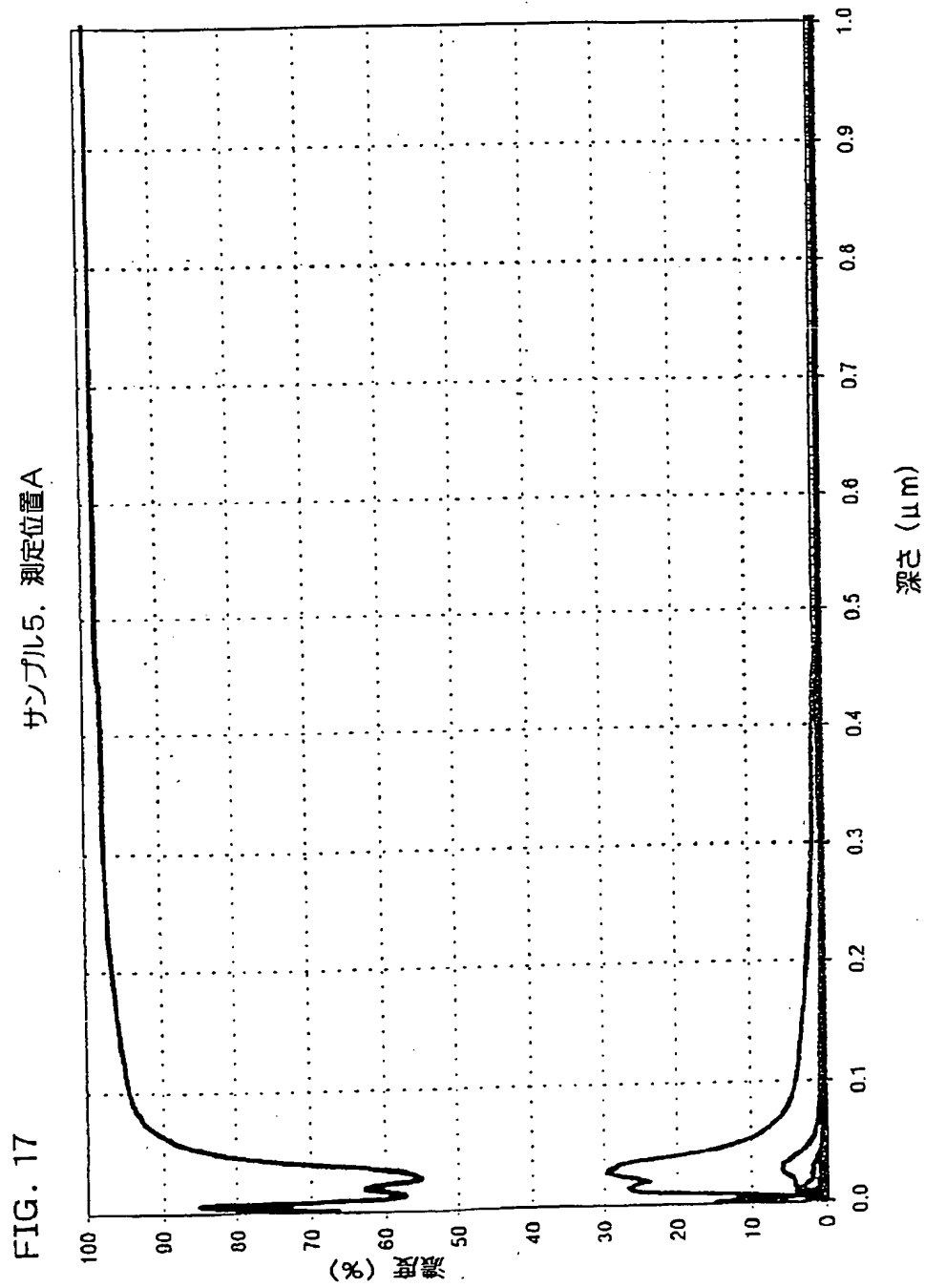
ダイヤグラム2  
サンプル4、測定位置A

FIG. 16



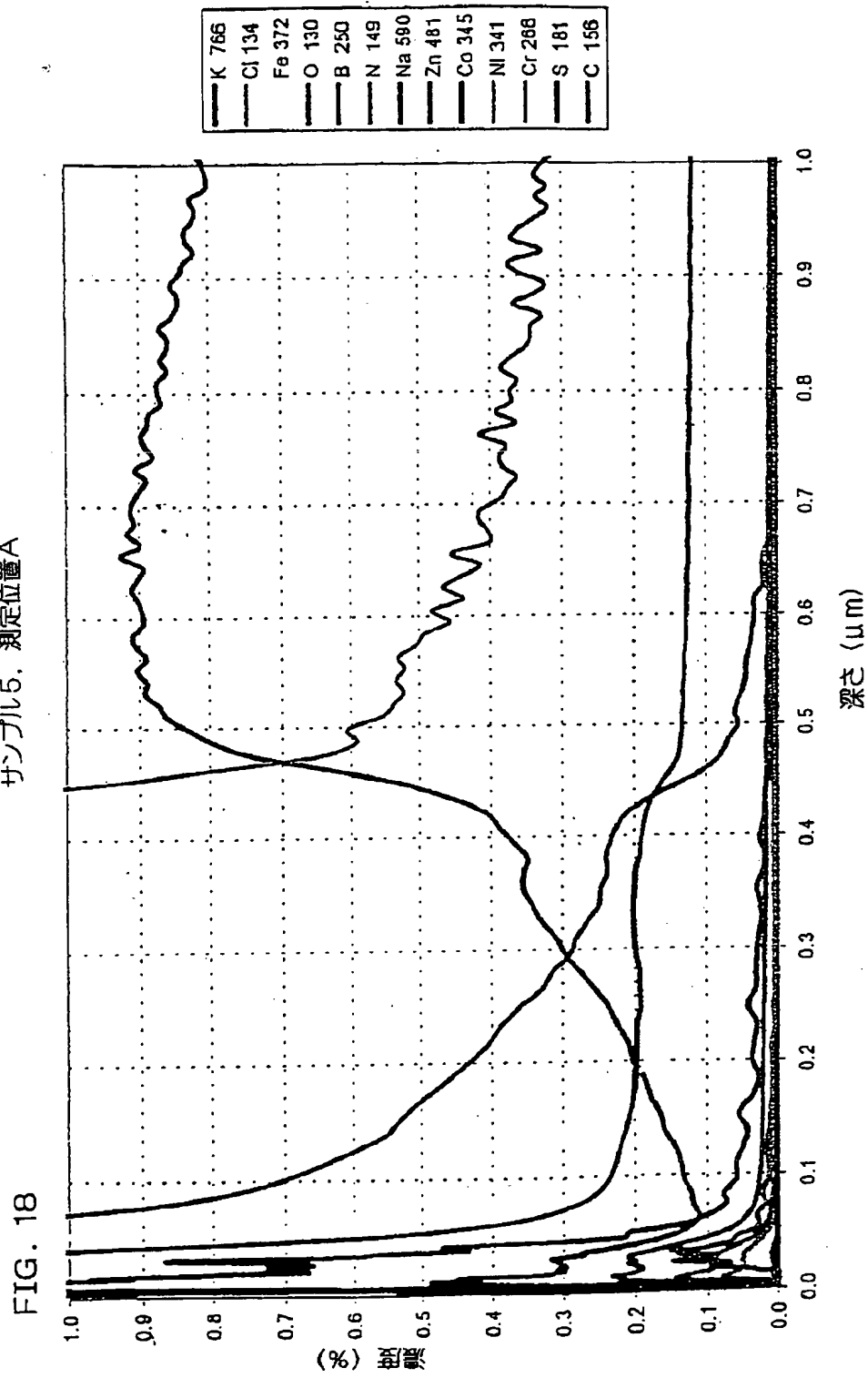
【図17】

ダイヤグラム1  
サンプル5、測定位置A



【図18】

ダイヤグラム2  
サンプル5、測定位置A

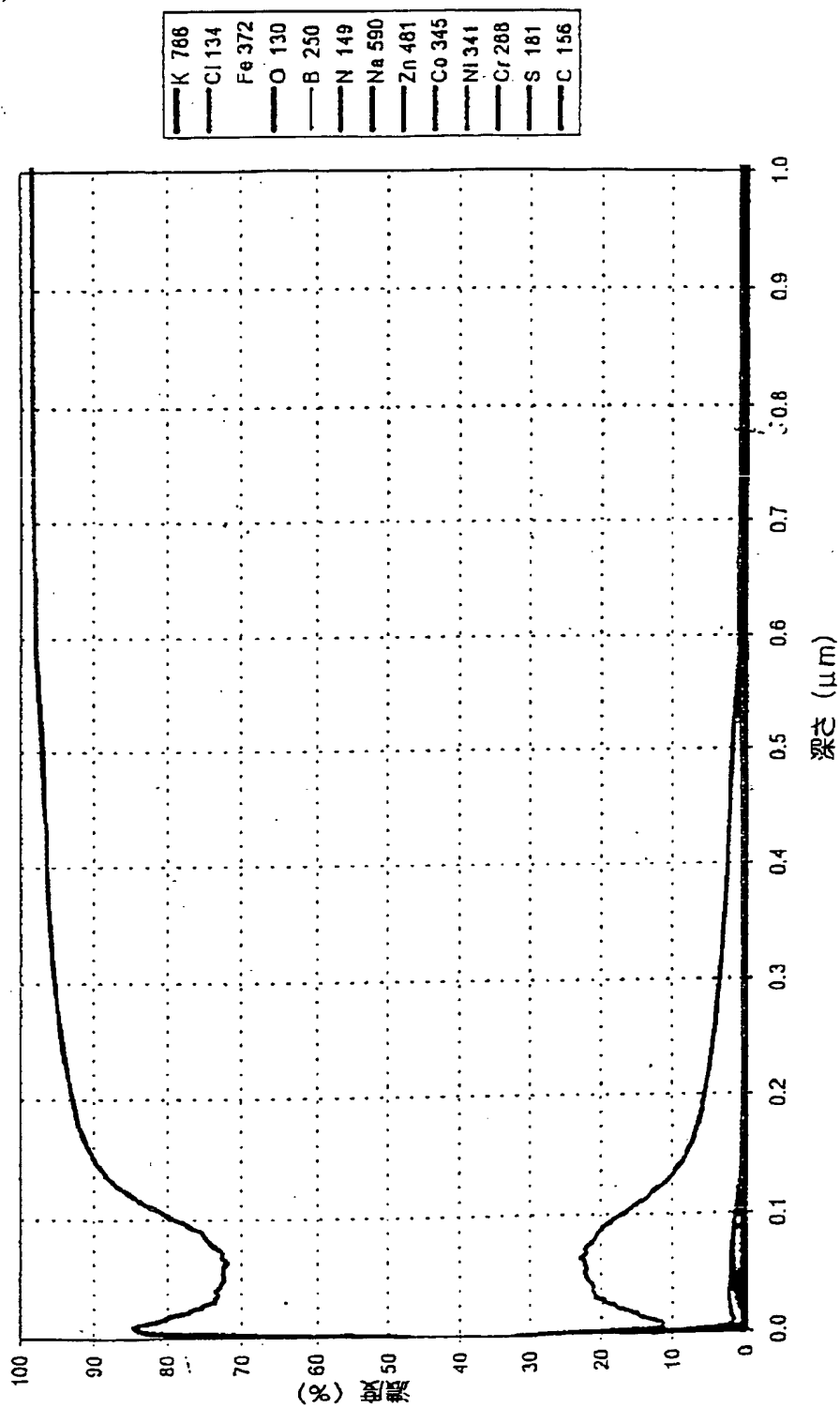


【図19】

ダイヤグラム1

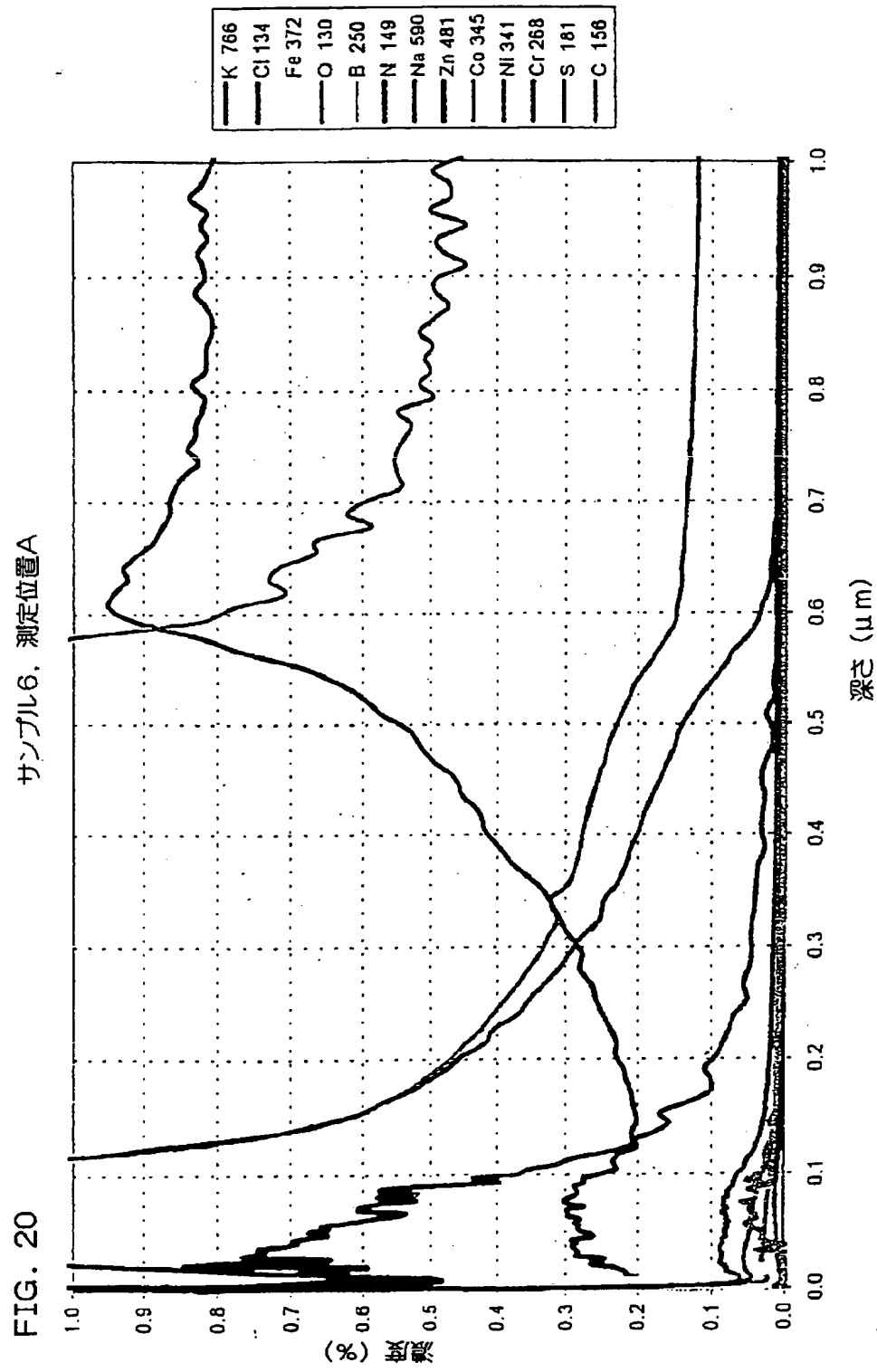
サンプル6. 測定位置A

FIG. 19



【図20】

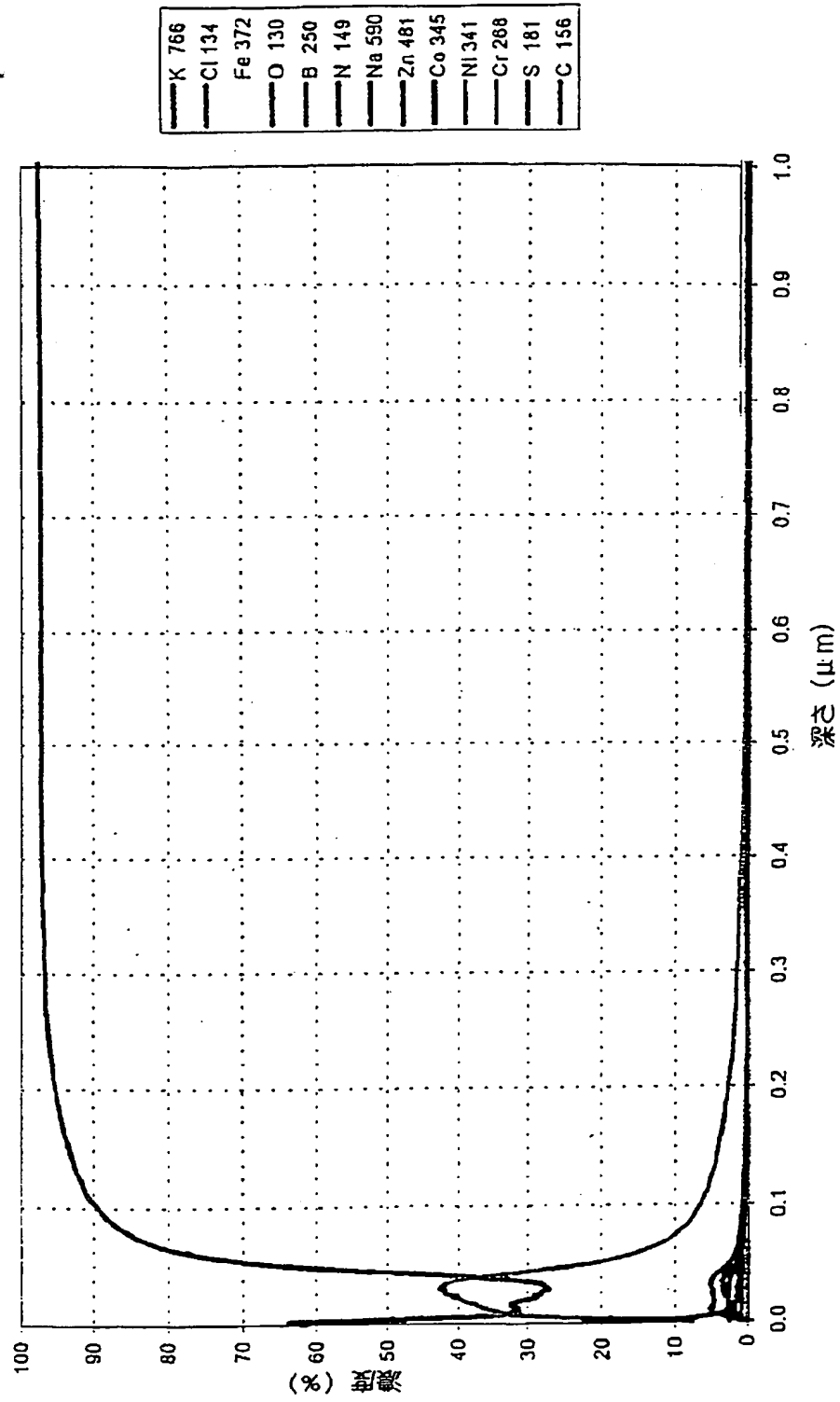
ダイヤグラム1  
サンプル6, 測定位置A



【図21】

ダイヤグラム1  
サンプル6、測定位置B

FIG. 21

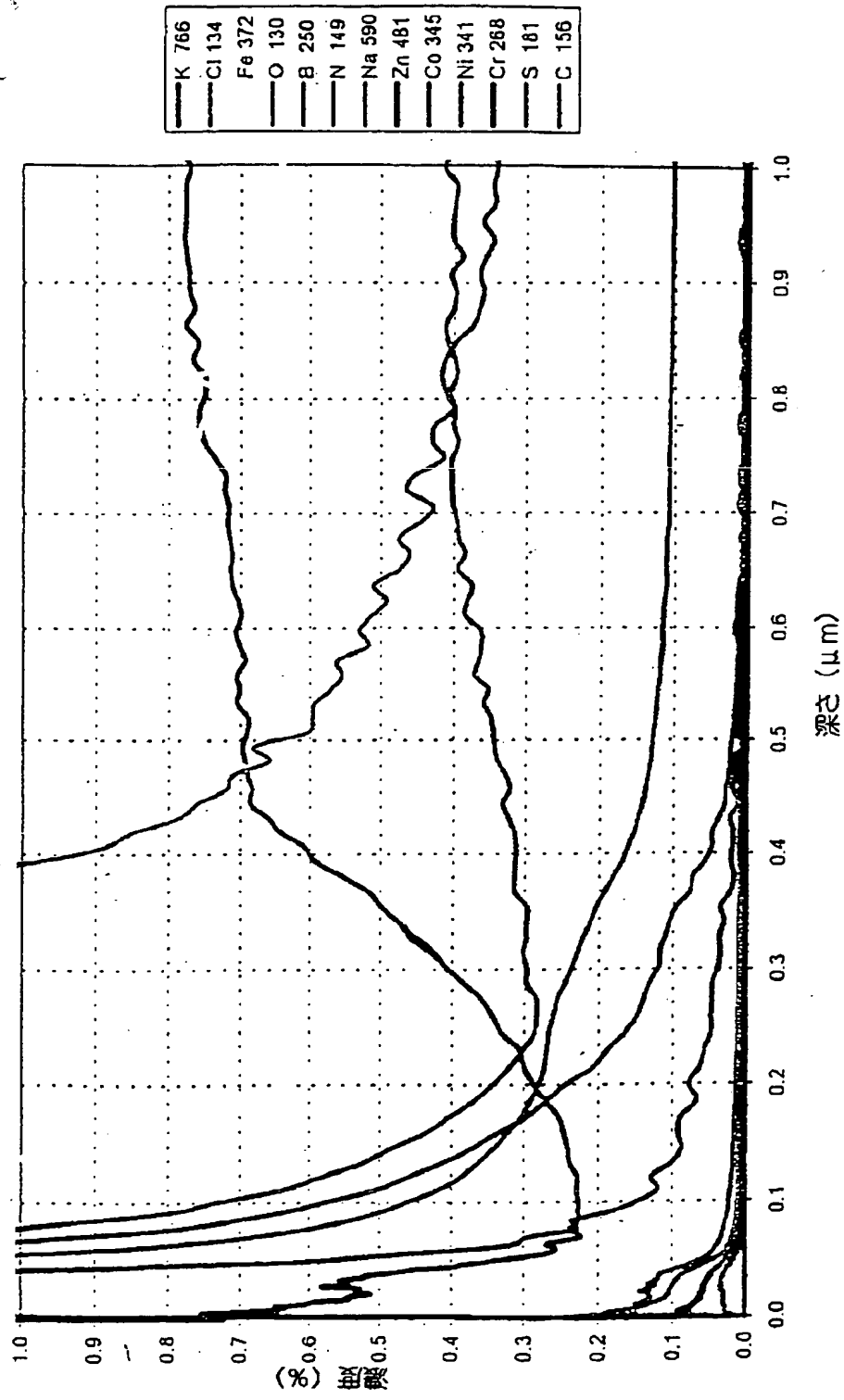




【図22】

ダイヤグラム2  
サンプル6, 測定位置B

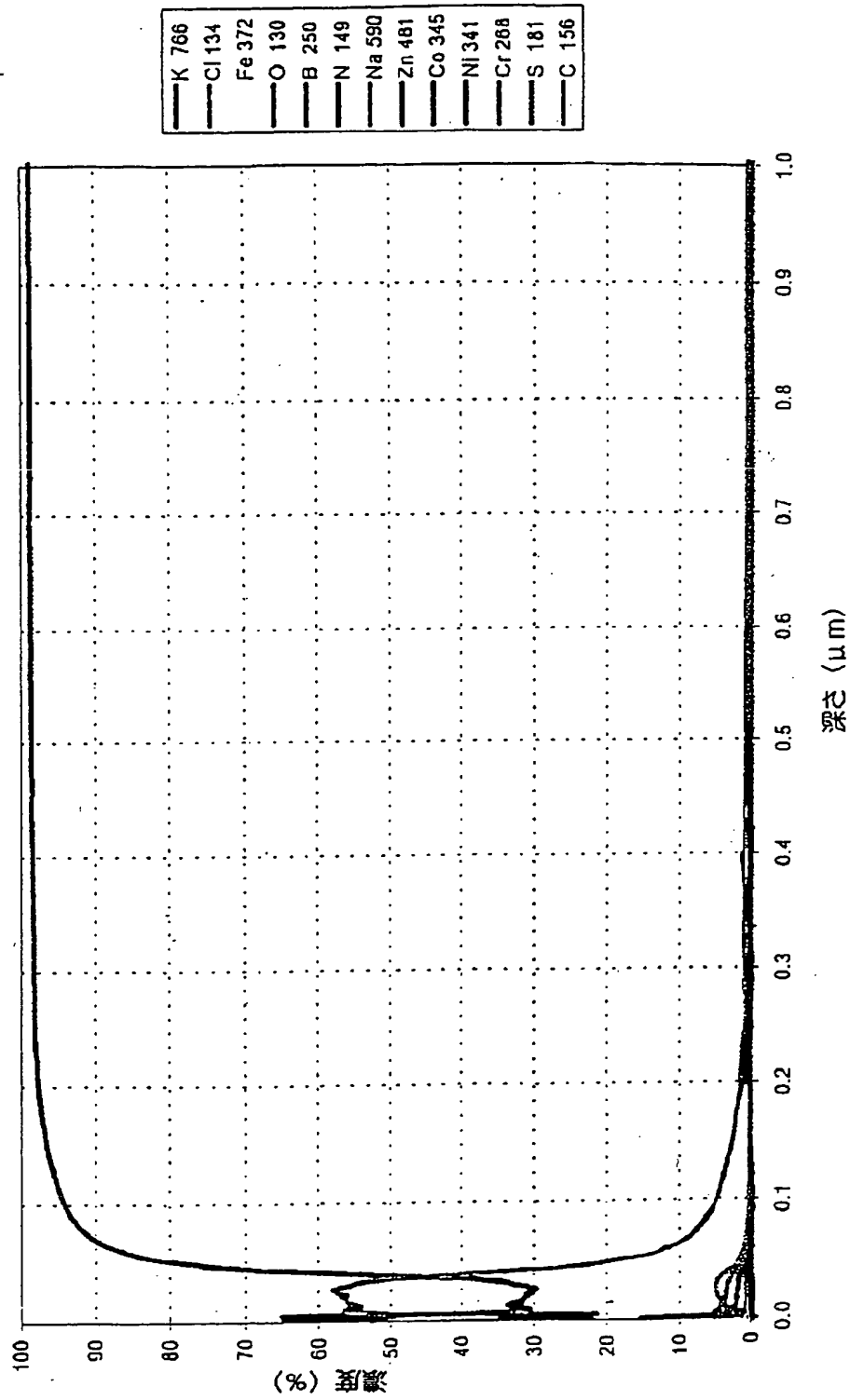
FIG. 22



【図23】

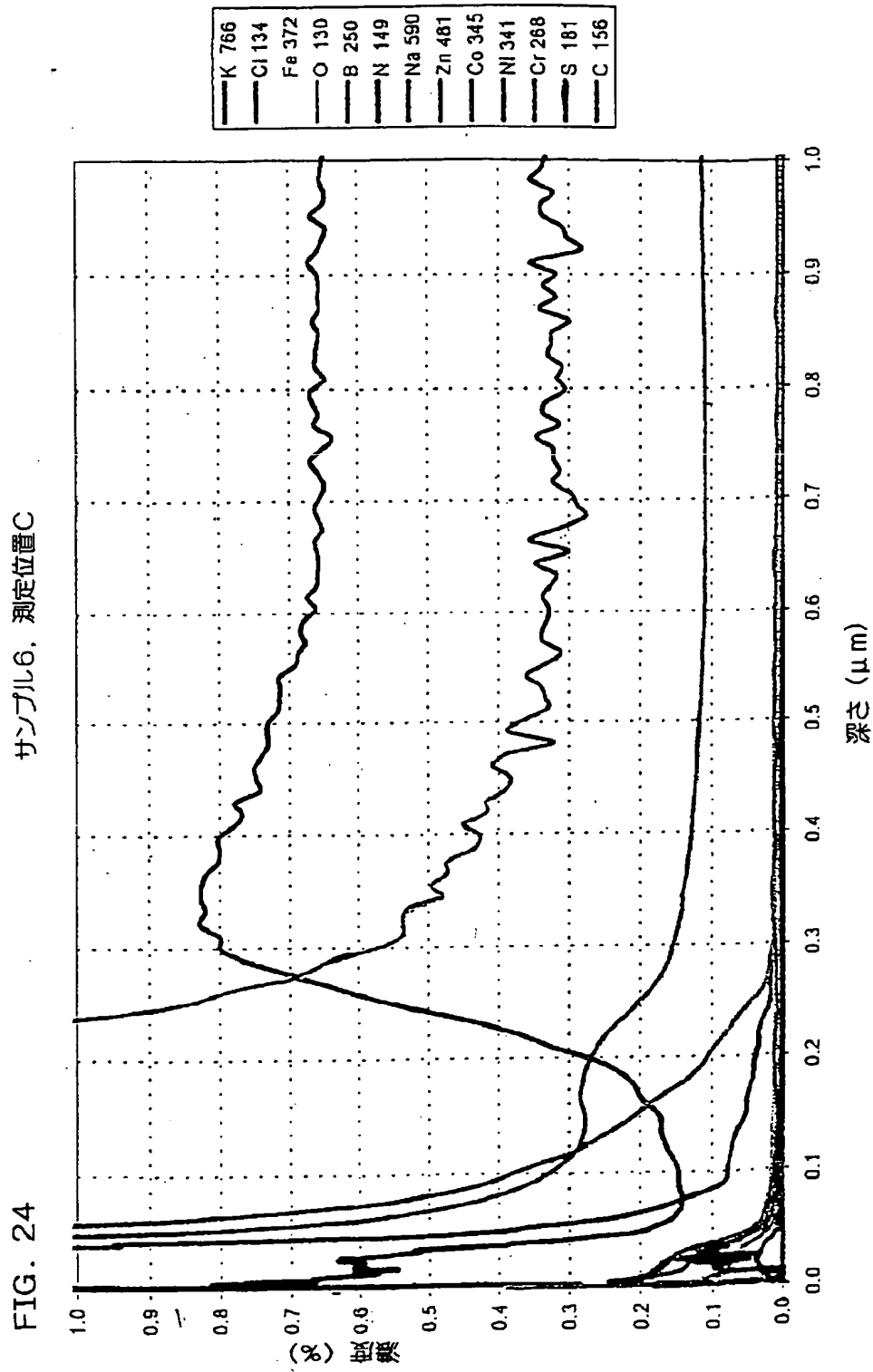
ダイヤグラム1  
サンプル6、測定位置C

FIG. 23



【図24】

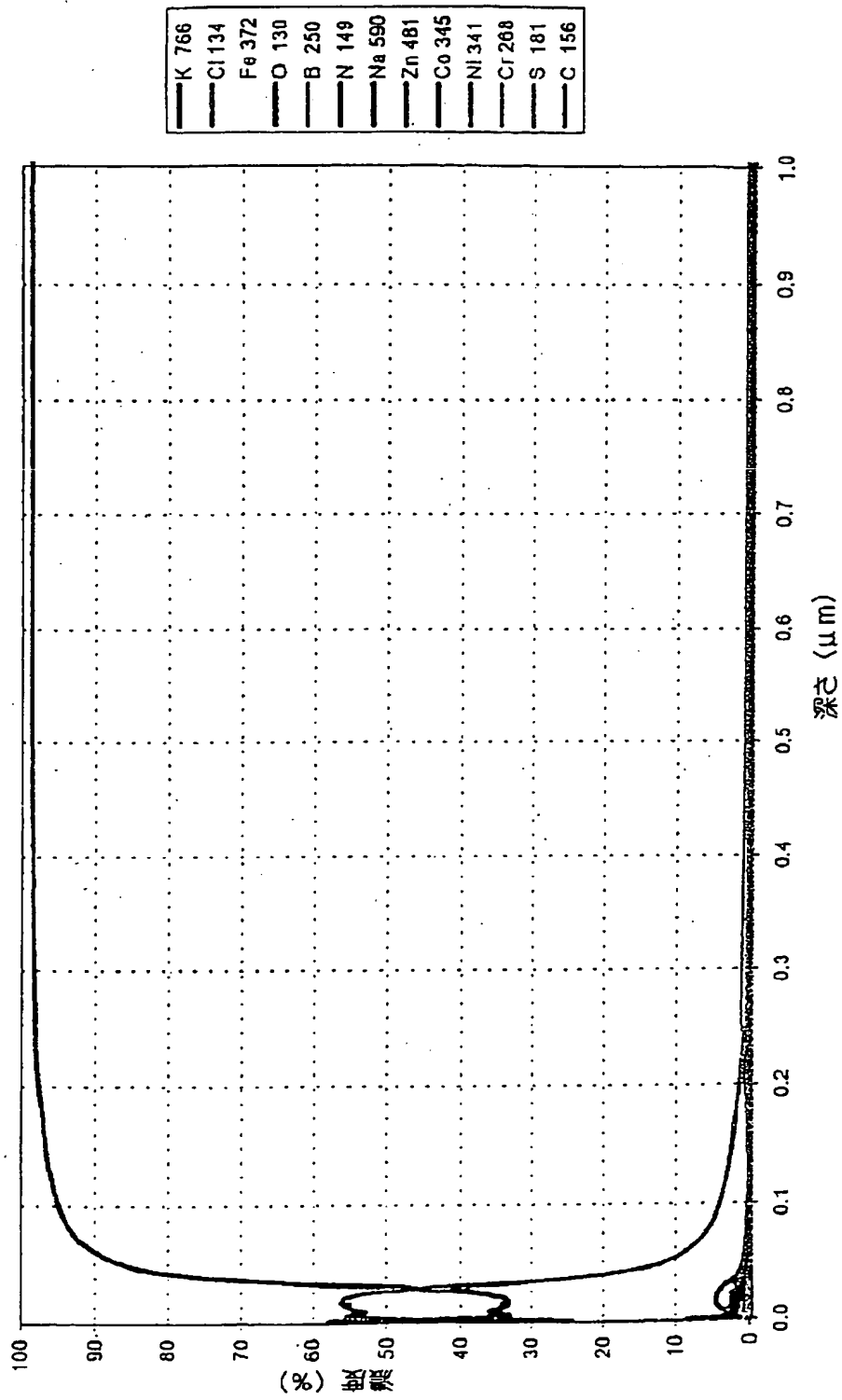
ダイヤグラム2  
サンプル6、測定位置C



【図 25】

ダイヤグラム1  
サンプル6、測定位置D

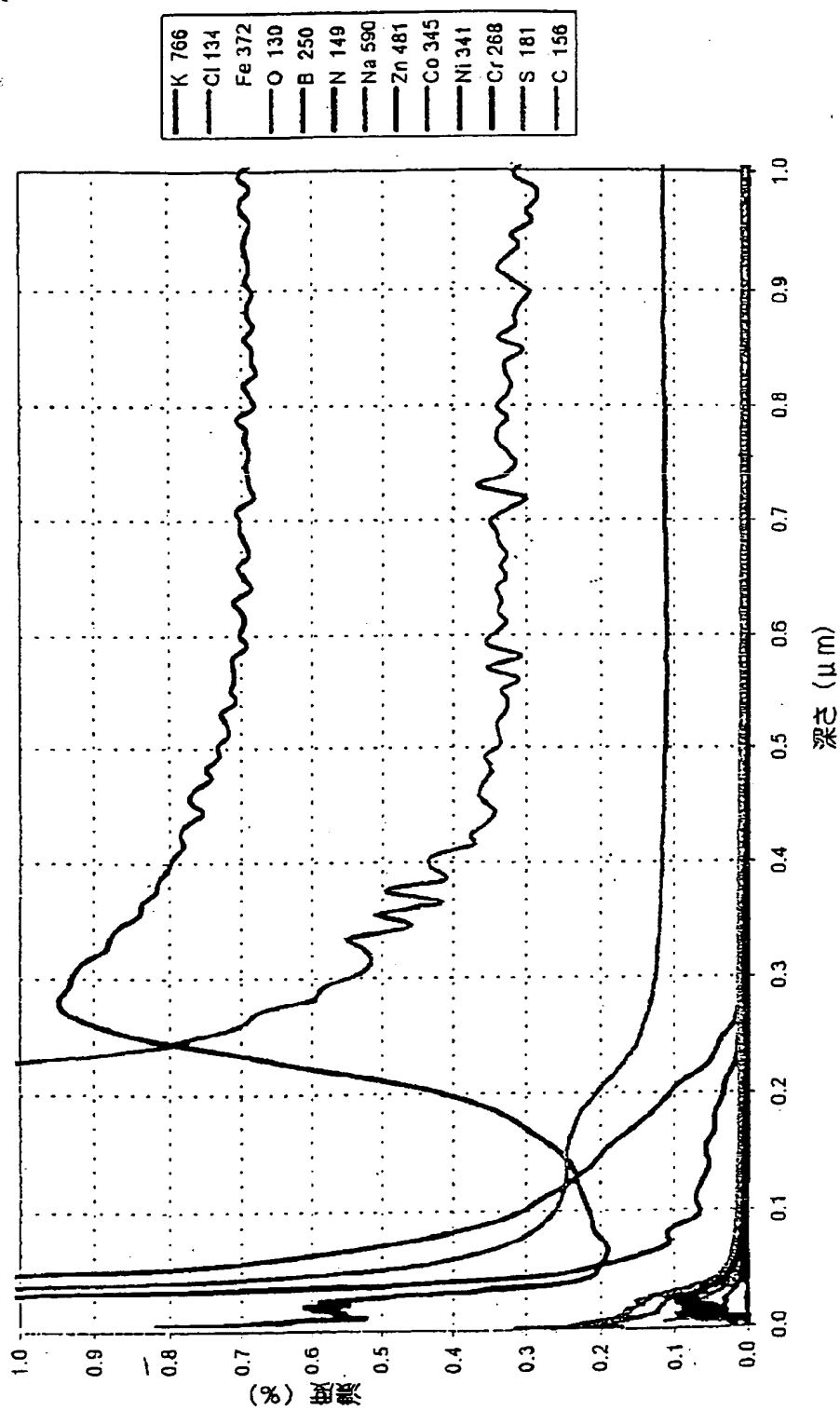
FIG. 25



【図26】

タイヤグラム2  
サンプル6、測定位置D

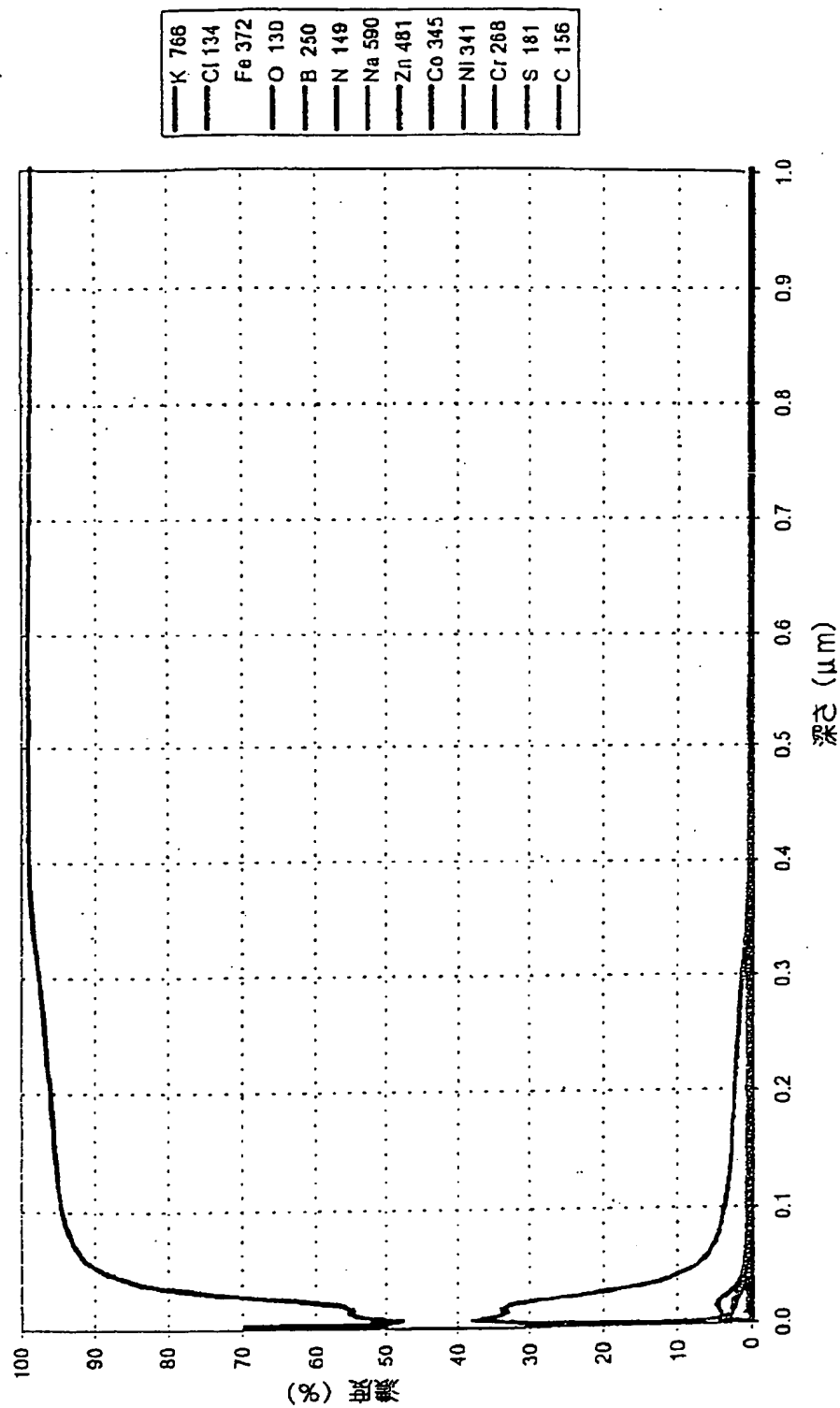
FIG. 26



【図 27】

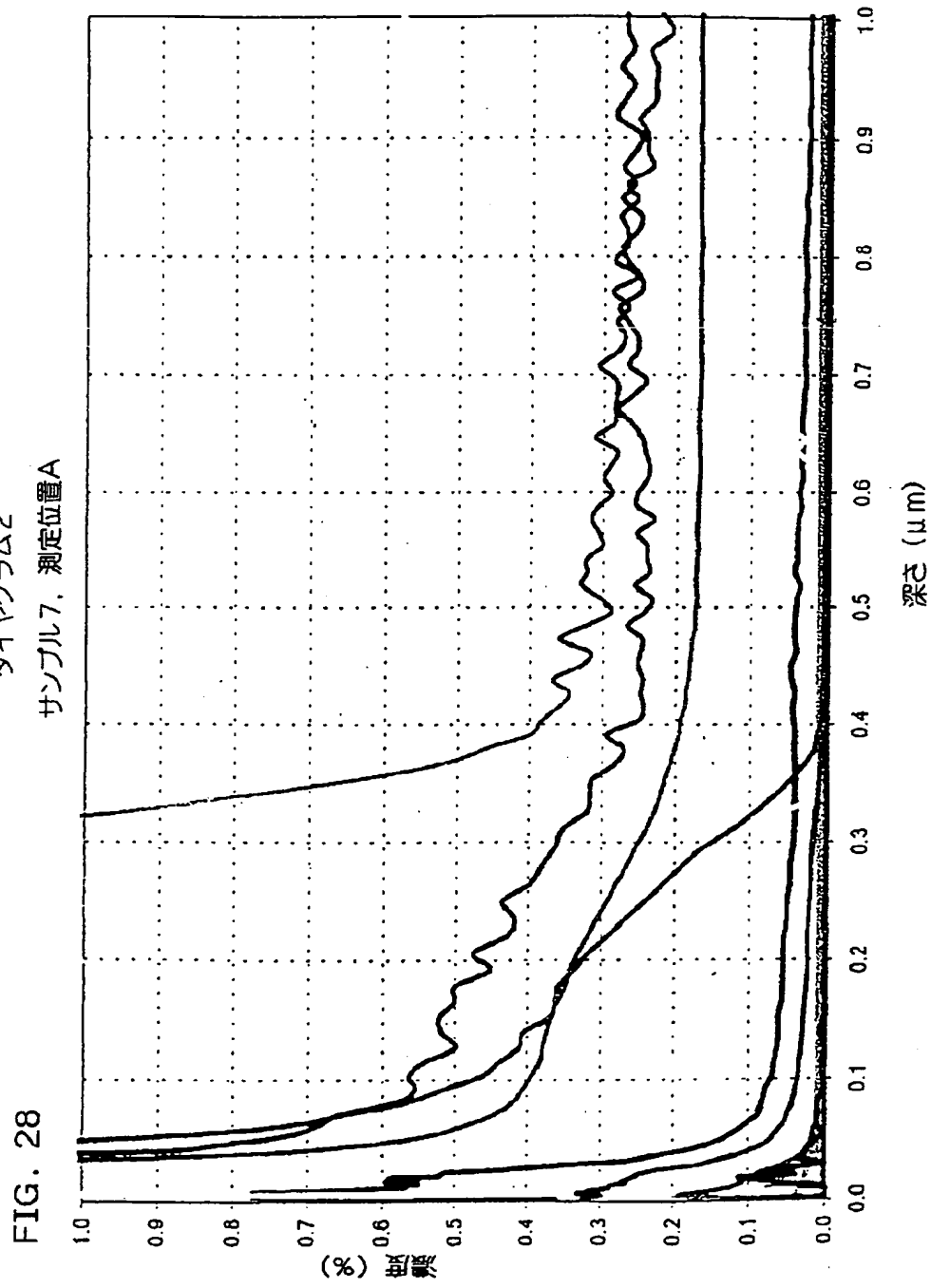
ダイヤグラム1  
サンプル7, 測定位置A

FIG. 27



【図28】

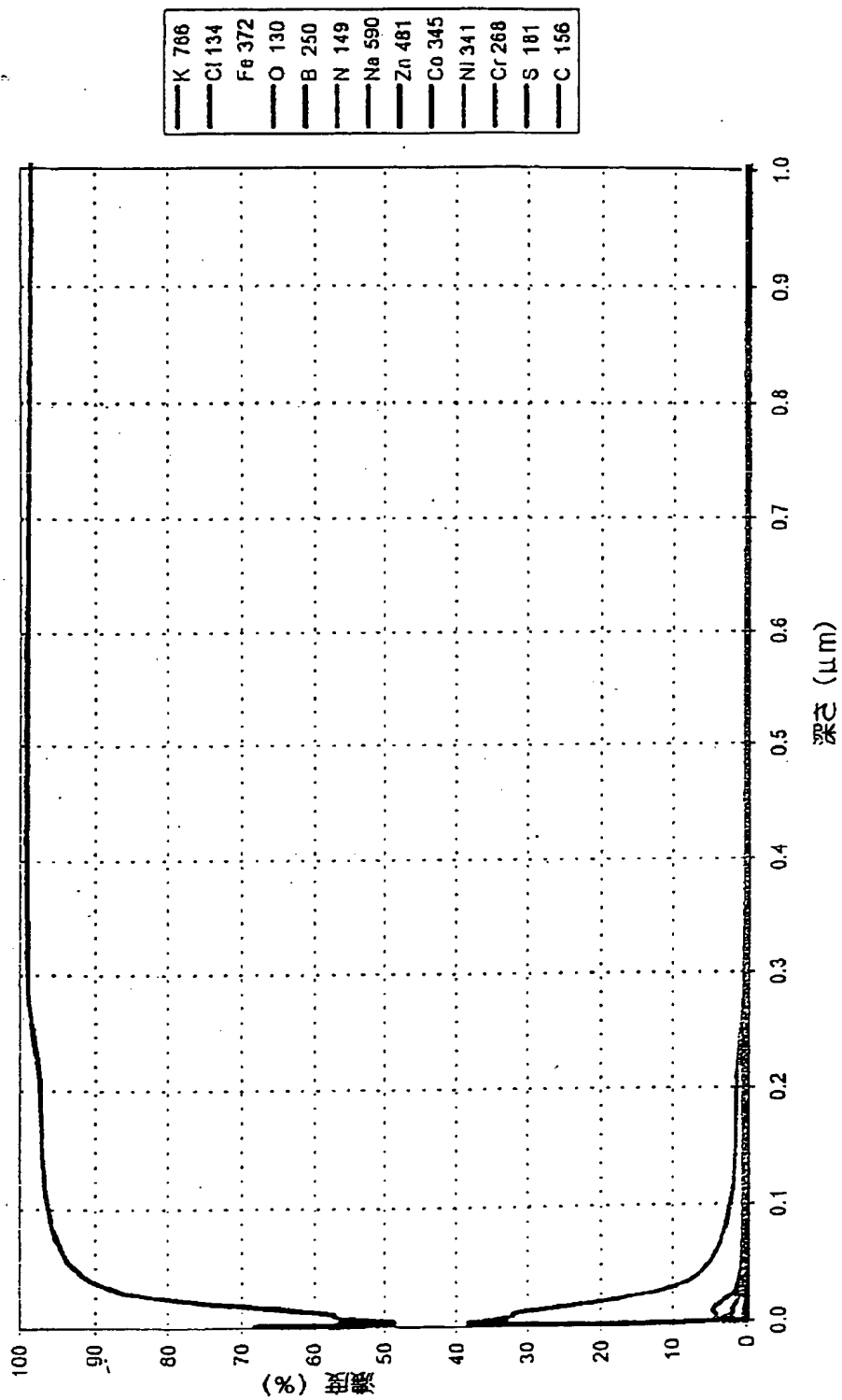
ダイヤグラム2  
サンプル7、測定位置A



【図29】

ダイヤグラム1  
サンプル7, 測定位置B

FIG. 29

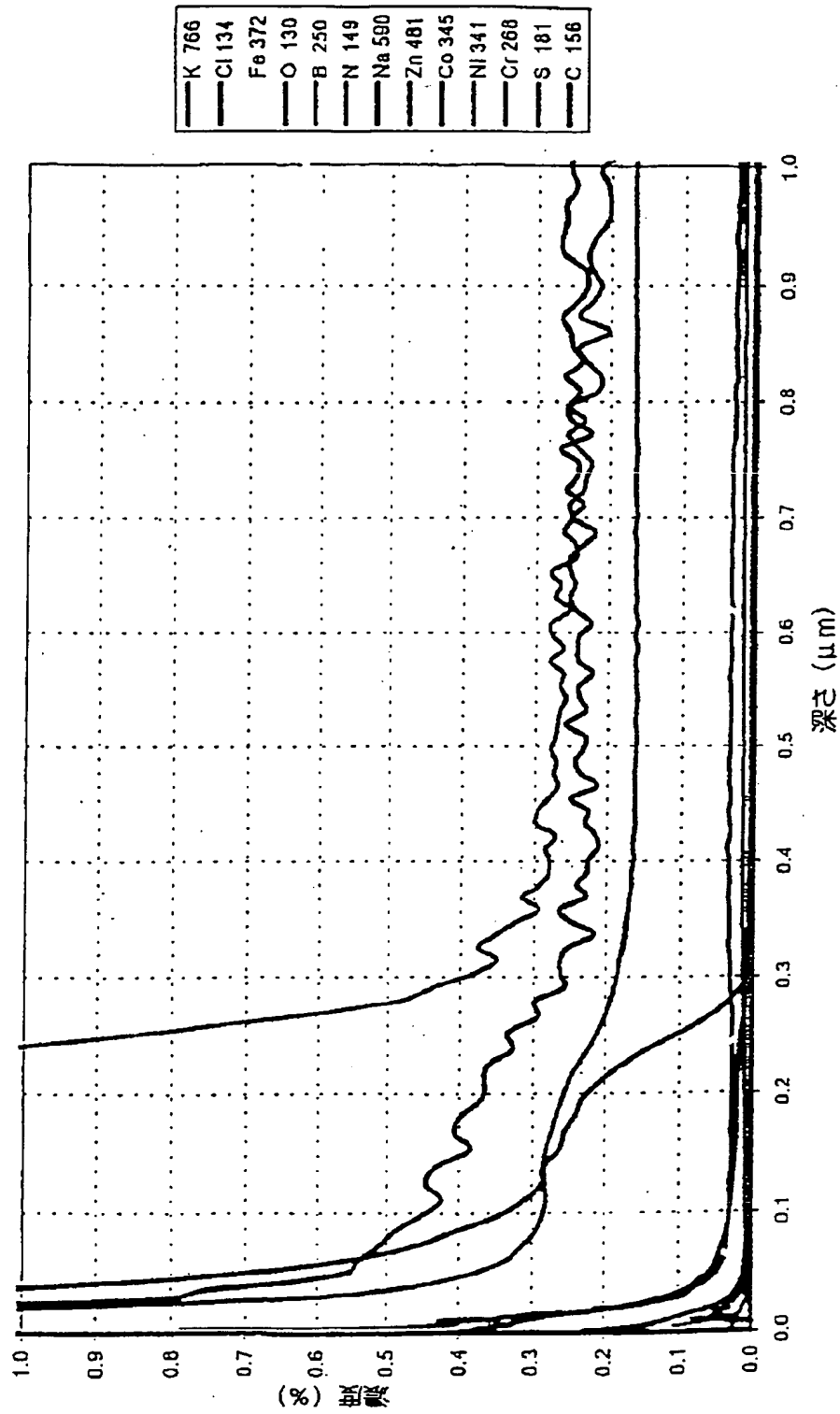




【図30】

ダイヤモンド2  
サンプル7, 測定位置B

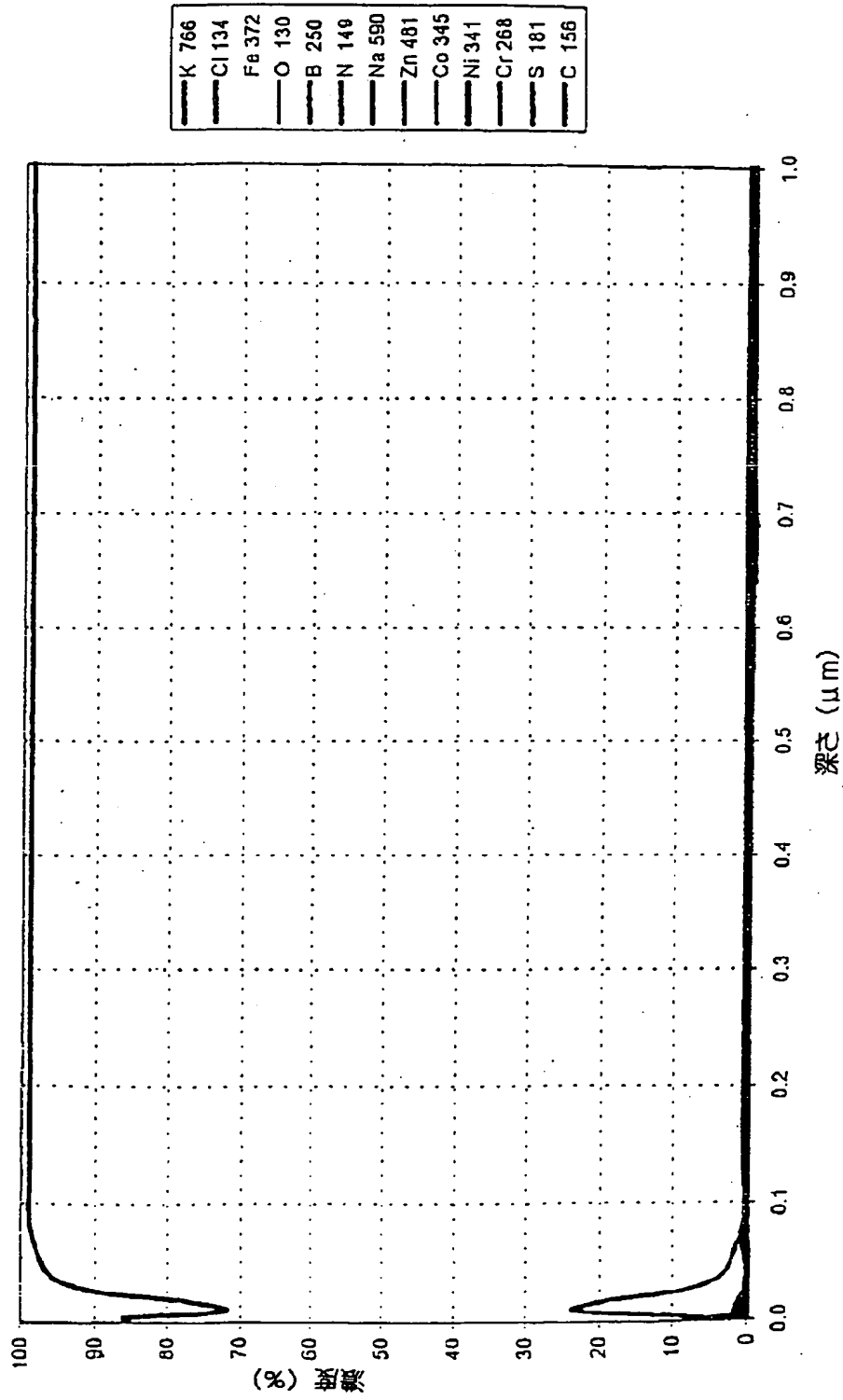
FIG. 30



【図31】

タイヤグラム1  
サンプル8、測定位置A

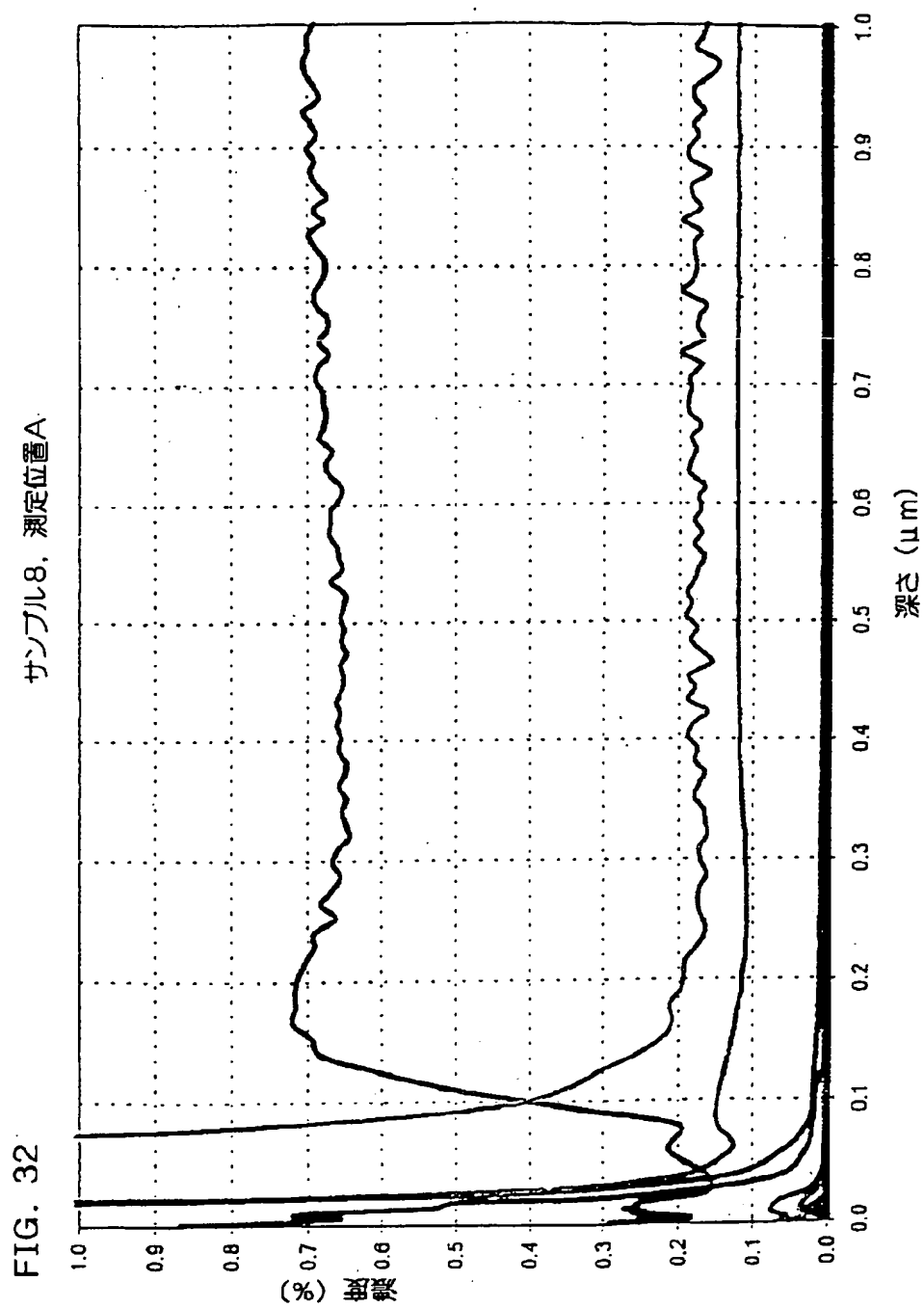
FIG. 31



【図32】

ダイヤグラム2

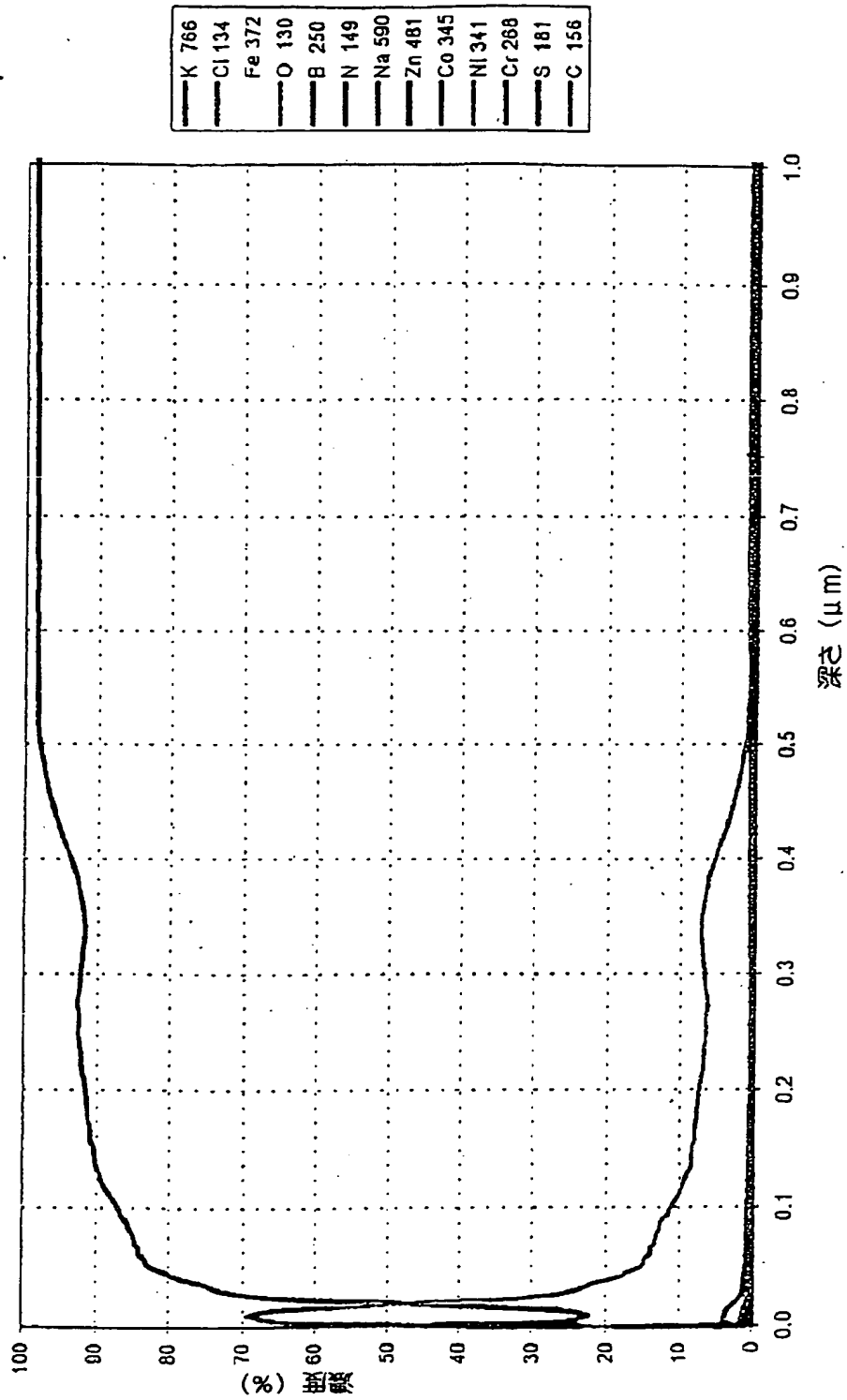
サンプル8, 測定位置A



【図 3 3】

ダイヤグラム1  
サンプル9、測定位置A

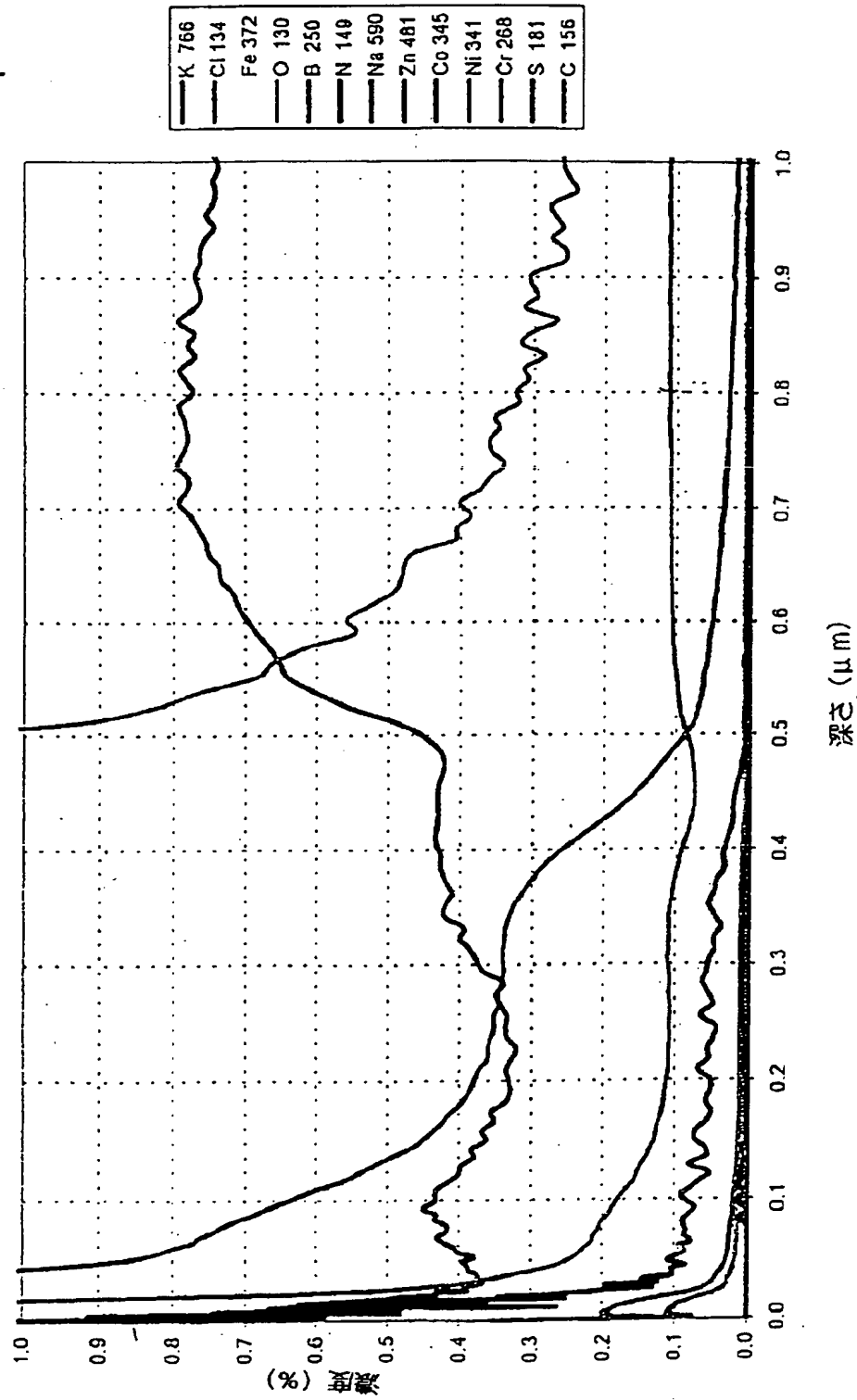
FIG. 33



【図34】

タイヤグラム2  
サンプル9、測定位置A

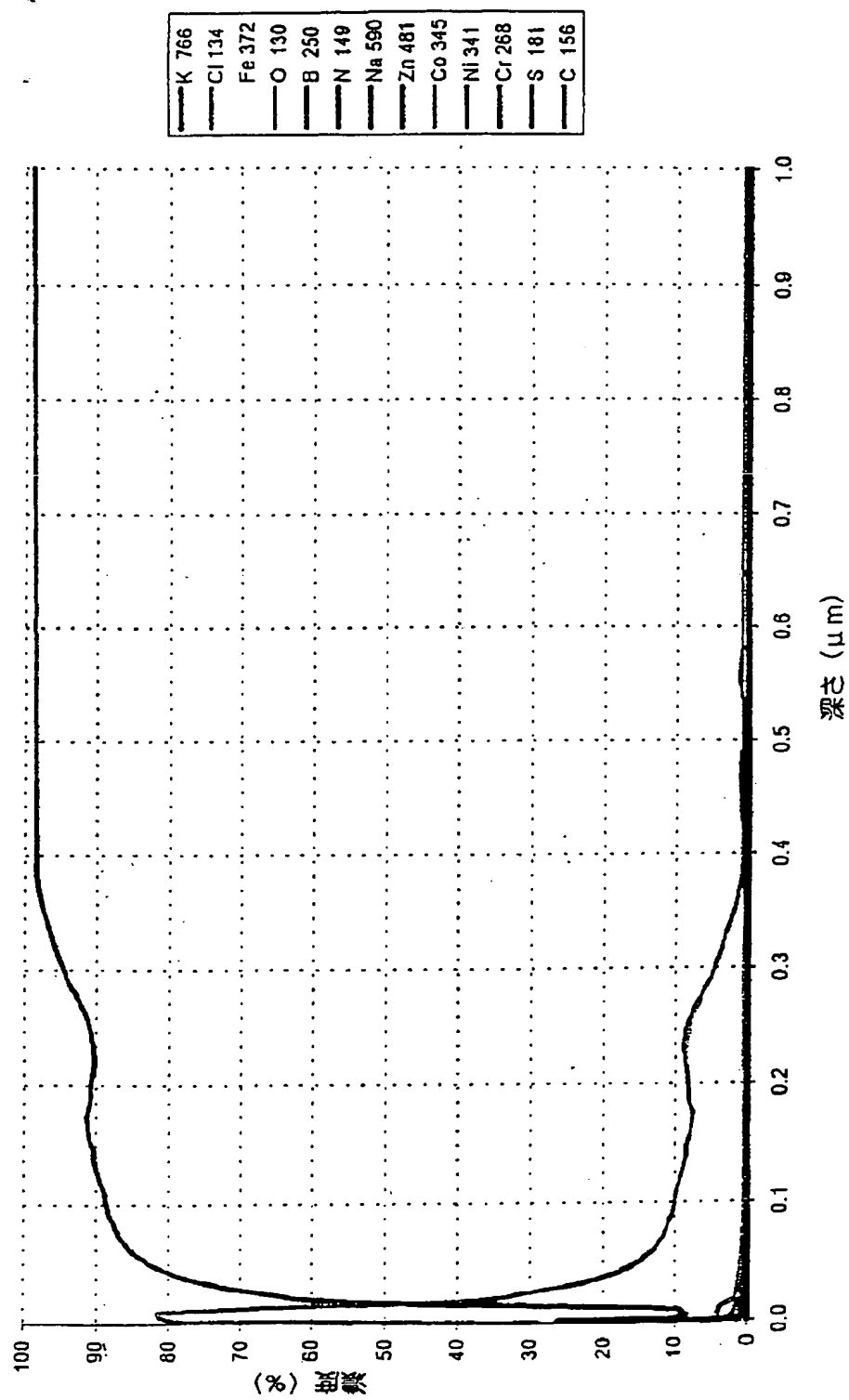
FIG. 34



【図35】

ダイヤグラム1  
サンプル9、測定位置B

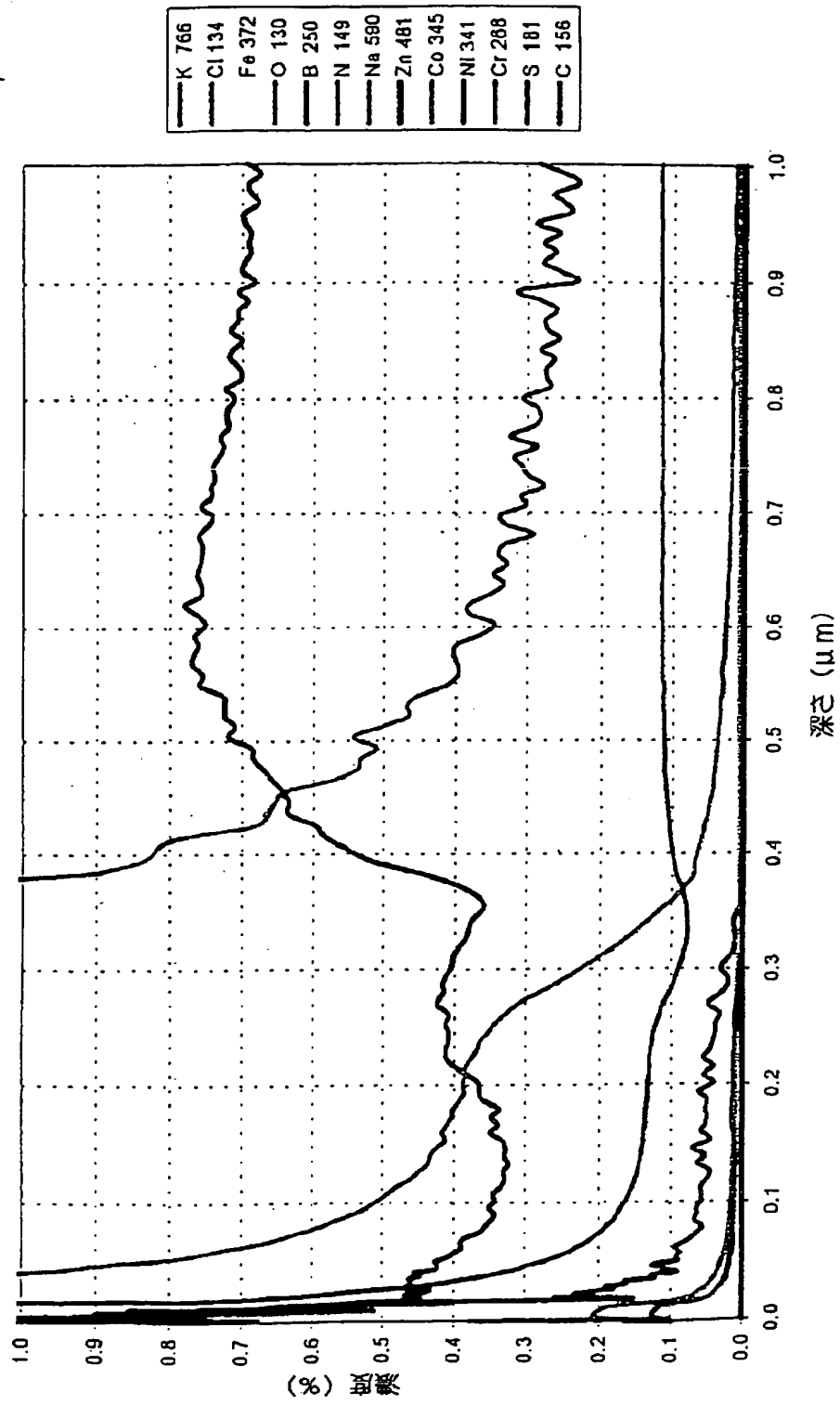
FIG. 35



【図 36】

ダイヤグラム2  
サンプル9, 測定位置B

FIG. 36



【図37】

FIG. 37

		方法		グロー放電分光計				サンプルNo.
		リファクトリ nm	SEM nm	nm (Cr > 1%)	Cr (%)	クロム指標 nm (Cr > Zn)	nm (Cr > 30%)	
1. 従来技術								
黄色クロム化 Cr(III) + Cr(VI)  青色クロム化 Cr(III)	-	300	440	11	48	17	25	9
	98	60	60	8	5	0	0	8
2. 本発明 (クロミティション)								
60°C								
Cr(III)	432	300	344	7	23	2	15	1,2,3,4,5
100°C								
Cr(III)	595	-	358	10	38	22	28	6
60°C Zn/Fe 上								
Cr(III)	-	-	282	6	16	0	16	7
100°C, 2 倍の濃度								
Cr(III)	953	-	-	-	-	-	-	-

1,2,3,4,5

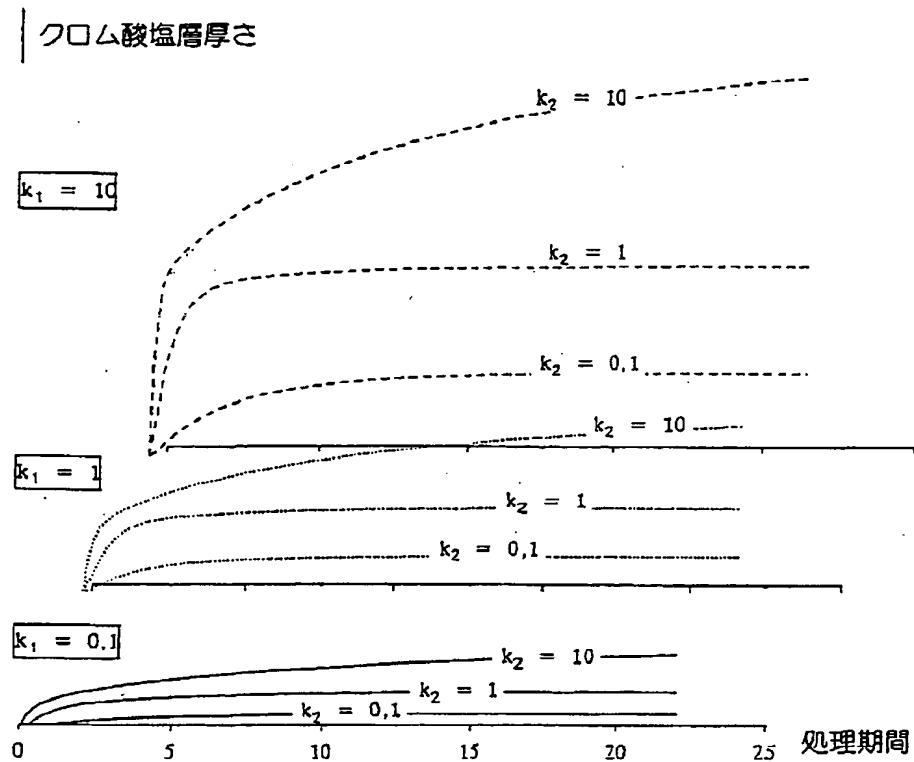
6

7



【図38】

FIG. 38



種々の速度定数におけるクロム酸塩コーティングの  
速度論モデルのコンピュータ・シミュレーション

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年5月19日(1998.5.19)

【補正内容】

請求の範囲

1. 亜鉛若しくは亜鉛合金上の、無六価クロム且つ含三価クロムの実質的にコヒーレントな転化層であって、

ケイ酸塩、セリウム、アルミニウム及びホウ酸塩の不存在下で、DIN 50021 SS若しくはASTM B 117-73に従う塩スプレーテストにおいて、DIN 50961 Chapter 10に従う最初の侵食まで、約100乃至1000時間の腐食保護を提供することと、

澄んで、透明で且つ無色であると共に、緑色がかった多色の光沢を呈することと、

100乃至1000 nmの層厚を有することと、

硬質で且つ接着性が良好であると共に拭くことに対して耐性を有することと、

転化層厚を横切って、約1%に及ぶクロム含有量を有すると共に、転化層内の亜鉛及びクロムに関連して、約5%より多い平均クロム含有量を有することと、

転化層内の亜鉛及びクロムに関連して、約15 nmよりも厚く且つ約20%クロムより多いクロム・リッチ・ゾーンを有することと、

約10より大きいクロム指数を有することと、ここでクロム指数は、層の厚さにより掛け算をされた、1%Crより大きな、層内の平均クロム含有量%により規定されることと、

を特徴とする転化層。

2. 更に強化された腐食保護のため、

ケイ酸塩、セリウム、アルミニウム及びホウ酸塩と、

追加の金属化合物、特に一価から六価の金属化合物、例えば、Na、Ag、Al、Co、Ni、Fe、Ga、In、ランタニド、Zr、Sc、Ti、V、Mn、Cu、Zn、Y、Nb、Mo、Hf、Ta、Wと、

アニオン、特にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン；硫黄イオン、特に硫酸塩イオン、硝酸塩イオン；リンイオン、特にリン酸塩イオン、二リン酸塩イオ

ン、線状及び／または環状オリゴリン酸塩イオン、線状及び／または環状ポリリン酸塩イオン、リン酸水素イオン；カルボン酸アニオン；及びシリコン含有アニオン、特にケイ酸塩アニオンと、

ポリマー、特に有機ポリマー、腐食抑制剤；ケイ酸、特にコロイド状若しくは分散ケイ酸；界面活性剤；ジオール、トリオール、ポリオール；有機酸、特にモノカルボン酸；アミン；可塑性分散；染料、顔料、特にカーボンブラック、色素生成剤、特に金属色素生成剤；アミノ酸、特にグリシン；乾燥剤、特にコバルト乾燥剤、分散剤と、

これらの混合物と、

からなる群から選択された追加の成分を含有する場合があることを特徴とする請求項1に記載の転化層。

3. 染料若しくは顔料を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の転化層。

4. 従来の含六価クロムの黄色クロム化による腐食保護を少なくとも提供する、無六価クロム転化層の生成方法であって、

金属表面、特に亜鉛若しくは亜鉛合金、特に鉄との亜鉛合金の表面が、少なくとも1つの三価クロム錯体及び少なくとも1つの塩の溶液で処理され、

三価クロムが約5乃至100 g/lの濃度で存在することと、

三価クロム錯体が、三価クロム・フッ化錯体内におけるフッ化物置換速度に比べて速い配位子置換速度を有することと、

を特徴とする方法。

5. 上昇した温度、特に20乃至100℃、望ましくは20乃至80℃、より望ましくは30乃至60℃、更により望ましくは40乃至60℃で処理が実施されることを特徴とする請求項4に記載の方法。

6. 三価クロム錯体のキレート配位子が、

二カルボン酸、三カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸と、

更に、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸と、

アセチルアセトン、尿素、尿素誘導体と、

これ等の互いの適当な混合物、並びに無機アニオン及び $H_2O$ との混合錯体と

からなる群から選択されることと、及び／または、

本方法が不動態化される表面上で繰返し行われることと、

を特徴とする請求項4または5に記載の方法。

7. 三価クロムを含有する溶液の使用であって、ここで、三価クロムが、三価クロム・フッ化錯体内におけるフッ化物置換速度に比べて速い配位子置換速度を有する少なくとも1つの錯体の形で存在し、

三価クロムが約5乃至100 g/lの濃度で存在し、

本溶液が亜鉛若しくは亜鉛合金、特に鉄との亜鉛合金の表面のための不動態化浴として使用され、ここで、本溶液が不動態化成分として三価クロムを実質的に含有する、

ことを特徴とする使用。

8. 三価クロム錯体が、

二カルボン酸、三カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、特にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸と、

更に、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸と、

更に、キレート配位子、例えば、アセチルアセトン、尿素、尿素誘導体と、

これ等の互いの適当な混合物、並びに無機アニオン及び $H_2O$ との混合錯体と、からなる群から選択された少なくとも1つのキレート配位子と、三価クロムとを伴う錯体から選択されることを特徴とする請求項7に記載の使用。

9. 封止剤及び脱水化液体と、

追加の金属化合物、特に一価から六価の金属化合物、例えば、Na、Ag、A

l、CO、Ni、Fe、Ga、In、ランタニド、Zr、Sc、Ti、V、Mn、Cu、Zn、Y、Nb、MO、Hf、Ta、Wと、

アニオン、特にハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン；硫黄イオン、特に硫酸塩イオン、硝酸塩イオン；リンイオン、特にリン酸塩イオン、二リン酸塩イオン、線状及び／または環状オリゴリン酸塩イオン、線状及び／または環状ポリリン酸塩イオン、リン酸水素イオン；カルボン酸アニオン；及びシリコン含有アニ

オン、特にケイ酸塩アニオンと、

ポリマー、特に有機ポリマー、腐食抑制剤；ケイ酸、特にコロイド状若しくは分散ケイ酸；界面活性剤；ジオール、トリオール、ポリオール；有機酸、特にモノカルボン酸；アミン；可塑性分散；染料、顔料、特にカーボンブラック、色素生成剤、特に金属色素生成剤；アミノ酸、特にグリシン；乾燥剤、特にコバルト乾燥剤、分散剤と、

これらの混合物と、

からなる群から選択された更なる添加物を含有することを特徴とする請求項7または8に記載の使用。

10. 三価クロムが、約5乃至80 g/l、望ましくは約5乃至60 g/l、より望ましくは約10乃至30 g/l、更により望ましくは約20 g/lの濃度で存在することを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の使用。

11. 約1.5乃至3のpHを有することを特徴とする請求項7乃至10のいずれかに記載の使用。

12. 約20 g/lの三価クロムを含有すると共に約2乃至2.5のpHを有することを特徴とする請求項7乃至11のいずれかに記載の使用。

13. 約20乃至100℃、望ましくは20乃至80℃、より望ましくは30乃至60℃、更により望ましくは40乃至60℃の浴温度を有することを特徴とする請求項7乃至12のいずれかに記載の使用。

14. 三価クロム含有溶液中に被処理体が、15乃至200秒、望ましくは15乃至100秒、より望ましくは約30秒、浸漬されることを特徴とする請求項7乃至13のいずれかに記載の使用。

15. 少なくとも2つの連続したリンス段階に亘ったリンス水リサイクルを伴う、20乃至100℃で操作される、昇温クロム酸塩コーティング方法であることを特徴とする請求項4または6に記載の方法。

16. 一方のリンス段階において、青色クロム化が実施されることを特徴とする請求項15に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C23C22/53		Internat. Application No. PCT/DE 97/00800
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9402 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 94-014365 XP002038536 & SU 1 781 316 A (MAGN MINING METAL INST) , 15 December 1992 see abstract	7,8,14, 15, 18-21, 24-28
X	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27 October 1982 see page 19; claim 102	7-15,18
X	EP 0 337 411 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 18 October 1989 see page 3, line 33-36	14-17
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 August 1997		Date of mailing of the international search report 05.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Torfs, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.  
 PCT/DE 97/00800

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 35 524 A (GC GALVANO CONSULT GMBH) 29 April 1993 see page 3, line 20-50 ---	7-15, 18
X	DE 21 66 737 A (DU PONT) 5 June 1975 see page 16, paragraph 1 ---	1
A	US 3 843 430 A (KINDER D) 22 October 1974 see claim 1 ---	12
A	EP 0 034 040 A (BNF METALS TECH CENTRE) 19 August 1981 cited in the application -----	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/00800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2097024 A	27-10-82	US 4359345 A	16-11-82
		US 4359346 A	16-11-82
		US 4359347 A	16-11-82
		US 4349392 A	14-09-82
		US 4367099 A	04-01-83
		US 4384902 A	24-05-83
		US 4359348 A	16-11-82
		AU 541733 B	17-01-85
		AU 8263482 A	21-10-82
		BE 892885 A	18-10-82
		BR 8202218 A	29-03-83
		CA 1228000 A	13-10-87
		DE 3213384 A	09-12-82
		FR 2504156 A	22-10-82
		HK 85586 A	21-11-86
		JP 1646513 C	13-03-92
		JP 3010714 B	14-02-91
		JP 57181379 A	08-11-82
		NL 8201599 A,C	16-11-82
		SE 457642 B	16-01-89
		SE 8202372 A	17-10-82
EP 0337411 A	18-10-89	DE 3812076 A	26-10-89
		DE 8916143 U	11-05-94
		DE 58906227 D	05-01-94
DE 4135524 A	29-04-93	NONE	
DE 2166737 A	05-06-75	AT 314049 A,B	15-02-74
		BE 765137 A	01-10-71
		CA 991650 A	22-06-76
		CH 566955 A	30-09-75
		DE 2116299 A	14-10-71
		DE 2166244 A	20-06-73
		FR 2089051 A	07-01-72
		GB 1342910 A	10-01-74
		JP 51052384 A	08-05-76
		NL 7104452 A	05-10-71
		AT 326099 B	25-11-75

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/OE 97/00800

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3843430 A	22-10-74	NONE	
EP 0034040 A	19-08-81	AU 6707781 A	31-08-81
		WO 8102311 A	20-08-81
		JP 57500248 T	12-02-82

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

(72)発明者 ヒュルザー、ペーター  
ドイツ連邦共和国、デー65468 トレブル、ウンターガッセ 47